

EU

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/913405
PCT/JP00/08906

15.12.00

JP00/8906

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

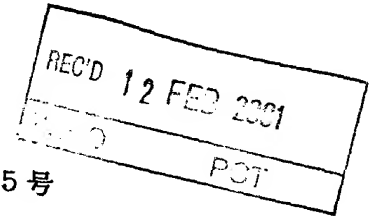
1999年12月17日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第359235号

出願人
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社



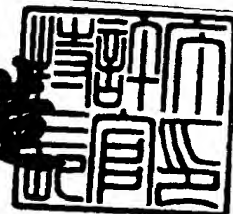
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3114862

特平 1 1 - 3 5 9 2 3 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 994105
【提出日】 平成11年12月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
B05D 7/24
B05D 5/00

【発明者】
【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1
【氏名】 高井 英行
【特許出願人】
【識別番号】 000002901
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100090491
【弁理士】
【氏名又は名称】 三浦 良和
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 026033
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9402017
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、その製造方法、及びそれを用いた塗装物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂(2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ化合物(1)が、1分子中に1～2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

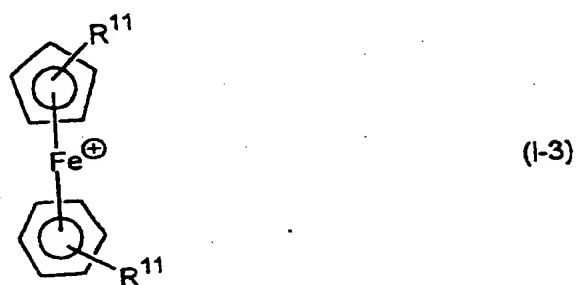
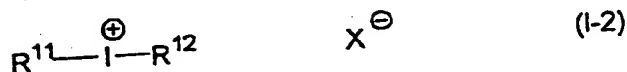
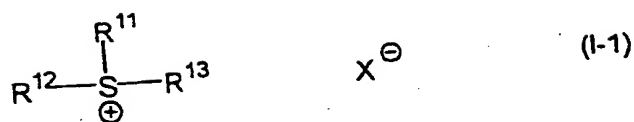
【請求項3】 アクリル樹脂(2)が、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 カチオン重合触媒(3')は、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

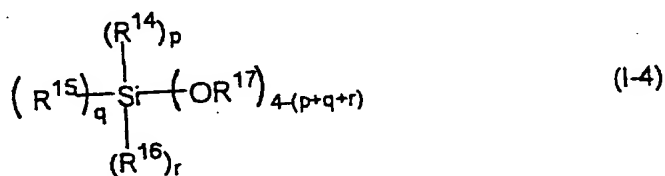
【請求項6】 カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項4～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【化1】



(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。XはSb、 F_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【化2】



(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それ

ぞれ水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。p、q および r は 0～3 の整数で、 $p + q + r$ は 3 以下である。）

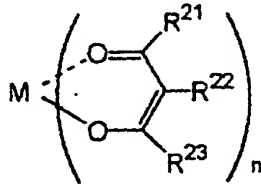
【化 3】



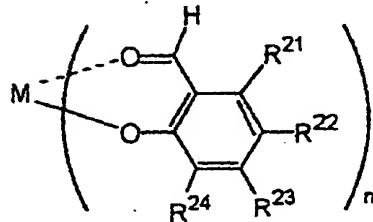
（上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。k は 1 ないし 7 の整数、n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。）

【請求項 7】 金属化合物（3''）は、下記一般式（II-1）で表される化合物、（II-2）で表される化合物、および（II-3）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 4～6 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

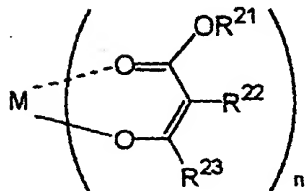
【化 4】



(II-1)



(II-2)



(II-3)

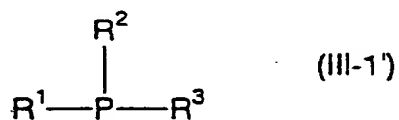
(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

【請求項 8】 熱活性化イオン重合触媒 (3) が、金属化合物 (3'') と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノー

ルを発生することが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

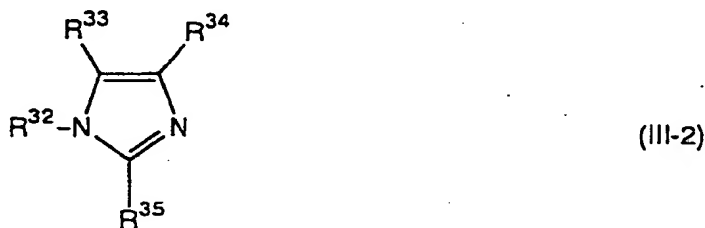
【請求項9】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1')及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【化5】



(上記一般式(III-1')中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。)

【化6】

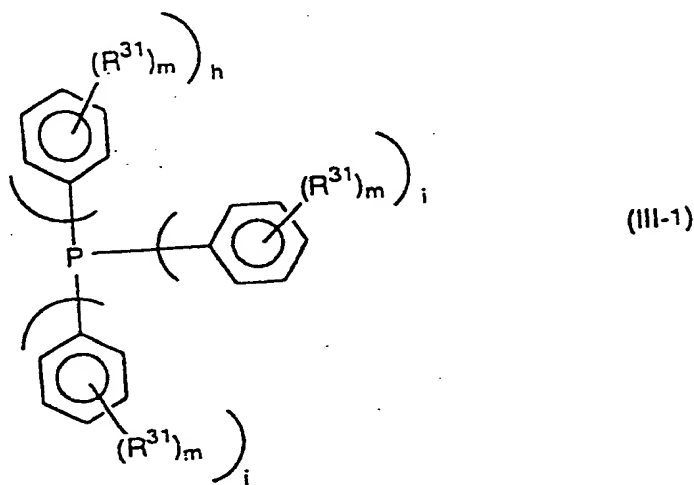


(上記一般式(III-2)中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)

【請求項10】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種

を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化 7】



(上記一般式 (III-1) 中、 R^{31} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1 分子中の少なくとも 1 つの R^{31} は、炭素数が 10 以上である。 h 、 i および j は、 $h + i + j = 3$ を満たす整数であり、 m は 1～5 の整数である。)

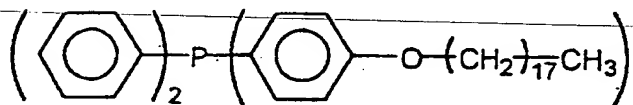
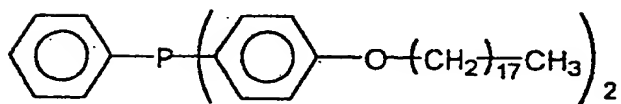
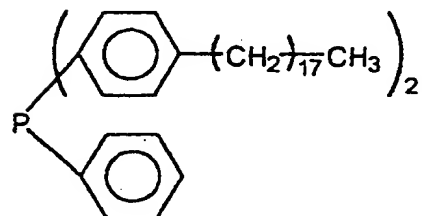
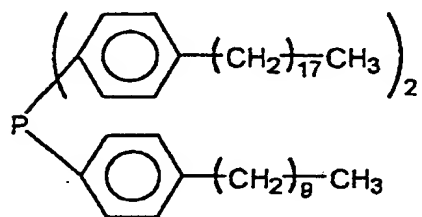
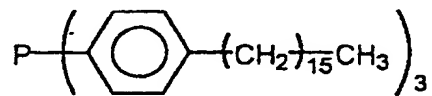
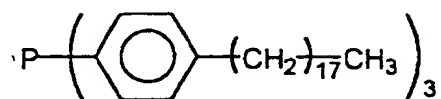
【化 8】



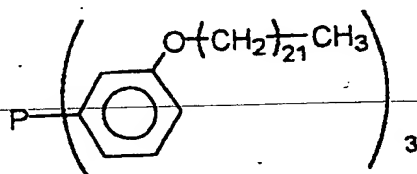
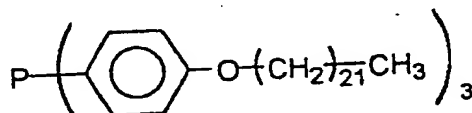
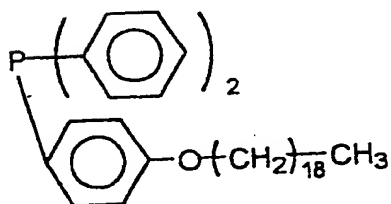
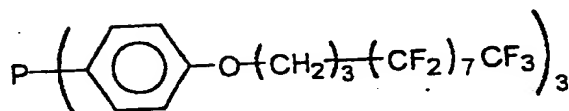
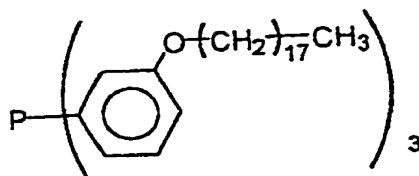
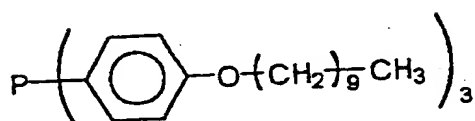
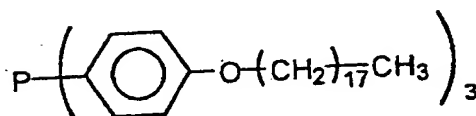
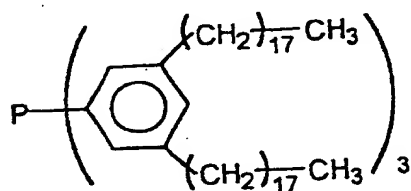
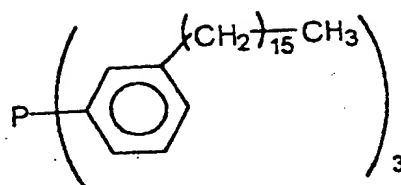
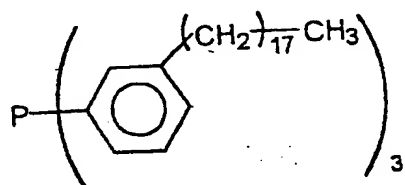
(上記一般式 (III-2) 中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも 2 つは、炭素数 10 以上の炭化水素基である。)

【請求項 11】 前記一般式 (III-1) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

【化 9】

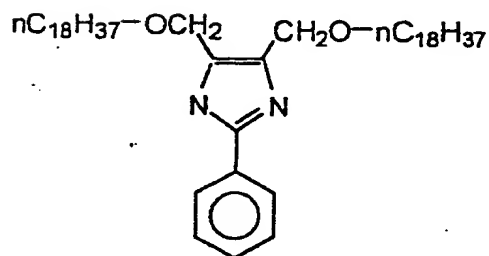
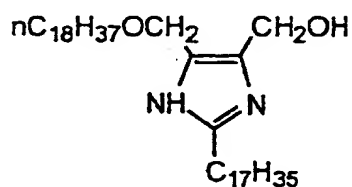
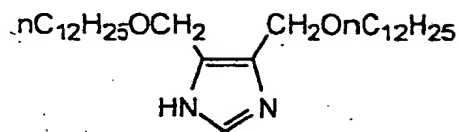


【化 10】



【請求項 12】 前記一般式 (III-2) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも 1 種である請求項 9 または 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

【化 1 1】



【請求項 1 3】 缶コーティングに使用される請求項 1～1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 4】 請求項 1～1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物中のイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂 (2) を、エポキシ化合物 (1) 中でアクリル樹脂 (2) を構成するモノマーを重合することにより、揮発性溶剤の無い状態で製造することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法。

【請求項 1 5】 請求項 1～1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のエポキシ化合物、特定のアクリル樹脂、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物、その製造方法、および該組成物を塗布、硬化させてなる塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、エポキシ化合物を紫外線や熱により短時間で架橋硬化させる方法としては、イオン重合性組成物が知られている。これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

このようなイオン硬化、特にカチオン硬化の系は、金属やプラスチックのコーティングに用いることができ、近年では、金属缶やプラスチックフィルム被覆紋り金属缶用の被覆用途に検討されている。

【0003】

しかし、これらのイオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよくないためさまざまな手法が検討されている。たとえば、特開平6-73163号公報には、有機ホスフィンをポリマーで粒子状に包んだマイクロカプセルにする方法が提案されている。またゼオライトのような空孔を有する化合物に吸着させて一液保存性を達成する方法がある。しかし、これらの触媒系は、後述する潜在性が不十分であり、不均一系であるため含浸などの方法に使用せず用途が限定されてしまう。また、硬化樹脂が不均一になりやすいなどの欠点を有している。

【0004】

一方、酸触媒の活性を一時的に抑制し、加熱硬化時にこれを開裂させることにより再び活性を示す、熱潜在性触媒を用いる方法が広く検討されている。このような潜在性触媒としては、たとえば、特公昭52-770号公報に、酸-塩基の中和反応を利用し活性プロトンブロックしたものや、アルコール類とのエステル化反応を利用して活性プロトンブロックしたものが知られている。また、特開昭62-192427号公報に、オニウム塩の熱分解によって活性なベンジル

カチオンを生成する熱潜在性触媒としてベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型のものが知られている。

さらに、市販されている熱潜在性触媒としては、ルイス酸である三弗化ホウ素モノエチルアミン錯体、三弗化ホウ素ピリジニウム錯体があげられる。

しかし、酸-塩基の中和反応を利用したものや、酸とアルコール類とのエステル化反応を利用したものでは、適度な解離温度と触媒自身の熱安定性とを両立させた熱潜在性酸触媒を得ることが困難である。また、ベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型ものものは、比較的貯蔵安定性に優れるものの十分ではなく、特に反応性の高い脂環式エポキシ類に用いると貯蔵安定性が悪い。

【 0 0 0 5 】

このように、エポキシ樹脂の硬化触媒に関しては、従来の触媒を用いた場合には、触媒を硬化性樹脂成分としてのエポキシ樹脂に混合した直後から、室温であっても反応が徐々に進行する。そのため、エポキシ樹脂組成物は、保存期間が限定されてしまい、その期間内に使用してしまわなければならない。

一方、カチオン重合性ビニル化合物のカチオン重合触媒に関しては、従来より BF_3 などルイス酸類が知られているが、こうした重合触媒は、室温程度の温度でも反応が生じて貯蔵安定性が極めて悪い。また、重合反応がうまく制御できず得られた樹脂の重合度も小さい。ビニル化合物を重合させるには、適切な溶媒に溶解したモノマーを所定の極低温まで冷却した後、触媒を投入して重合させる。しかし、重合反応を極低温で行うには操作が煩雑であり、費用もかかる。

また、従来の触媒を使用すると、本発明で使用するエポキシ化合物やアクリル樹脂の硬化がイオン反応により起こるため、反応後にイオン性触媒が硬化樹脂中に残存し、樹脂の電気絶縁性を大きく低下させるという問題点がある。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、室温より高い所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、硬化が余り進行せずまたは進行しない、保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物、その製造方法、及び該硬化性樹脂組成物を用いた塗装物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の低粘度のエポキシ化合物と官能基を有するアクリル樹脂、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物を使用することにより、かかる問題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の第1は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(1)、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂(2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、エポキシ化合物(1)が、1分子中に1~2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、アクリル樹脂(2)が、水酸基、並びに、グリシジル基及び/又は脂環エポキシ基を有する請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

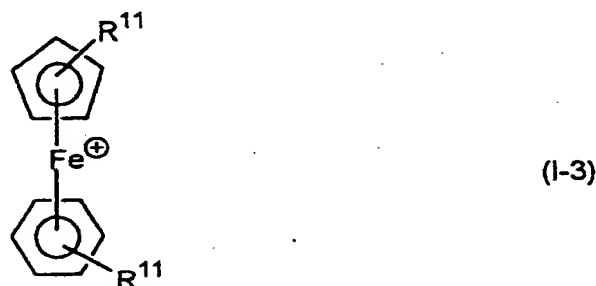
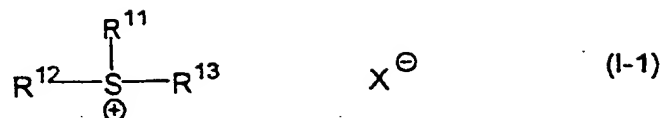
本発明の第4は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第5は、カチオン重合触媒(3')は、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項4に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第6は、カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項4~5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0009】

【化12】

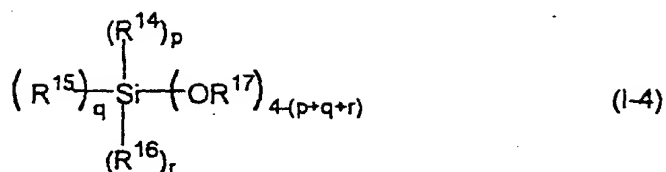


【0010】

(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【0011】

【化 1 3】



【0 0 1 2】

(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。 p 、 q および r は 0～3 の整数で、 $p+q+r$ は 3 以下である。)

【0 0 1 3】

【化 1 4】



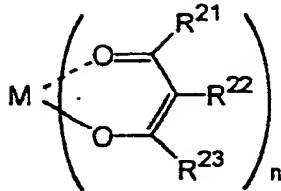
【0 0 1 4】

(上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。 k は 1 ないし 7 の整数、 n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。)

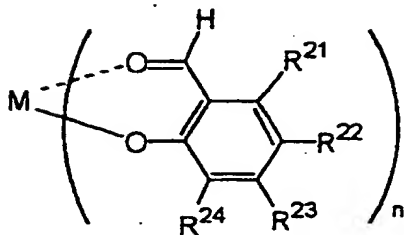
本発明の第 7 は、金属化合物 (3") は、下記一般式 (II-1) で表される化合物、(II-2) で表される化合物、および (II-3) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である本発明の第 4～6 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0015】

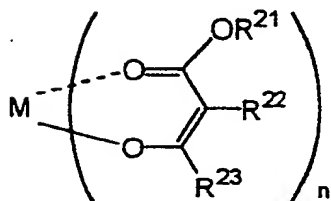
【化15】



(II-1)



(II-2)



(II-3)

【0016】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

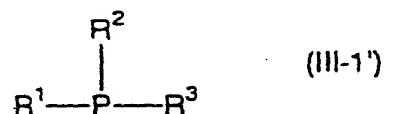
本発明の第8は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、金属化合物(3'')と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結

合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする本発明の第 1～7 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第 9 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、下記一般式 (III-1') 及び (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする本発明の第 1～3 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

【0017】

【化 16】

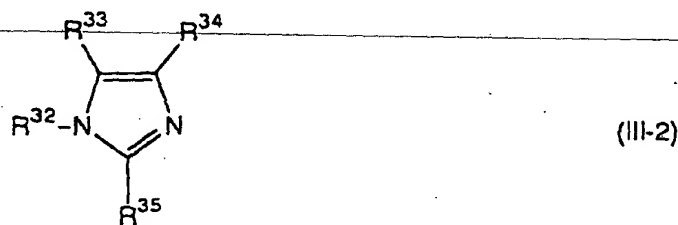


【0018】

(上記一般式 (III-1') 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。)

【0019】

【化 17】



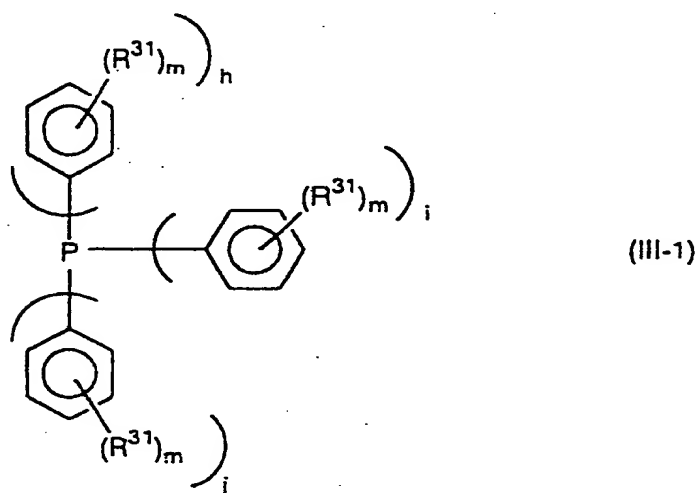
【0020】

(上記一般式 (III-2) 中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1~30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも 2 つは、炭素数 10 以上の炭化水素基である。)

本発明の第 10 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、下記一般式 (III-1) 及び (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種を含有することを特徴とする本発明の第 1~3 のいずれかに記載の樹脂組成物を提供する。

【0021】

【化 18】

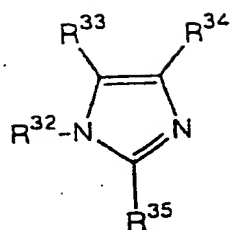


【0022】

(上記一般式 (III-1) 中、 R^{31} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数 1~30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1 分子中の少なくとも 1 つの R^{31} は、炭素数が 10 以上である。 h 、 i および j は、 $h + i + j = 3$ を満たす整数であり、 m は 1~5 の整数である。)

【0023】

【化 1 9】



(III-2)

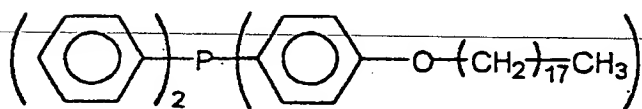
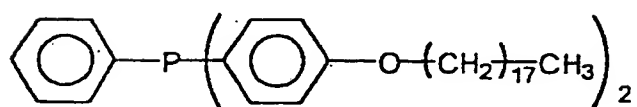
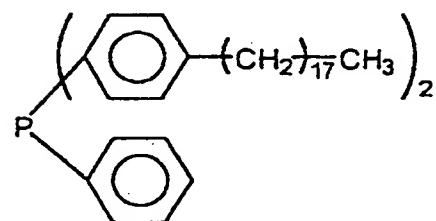
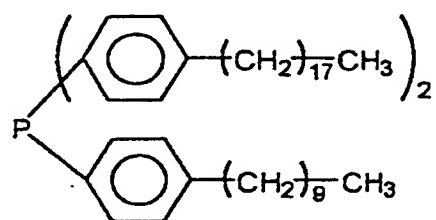
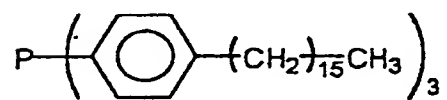
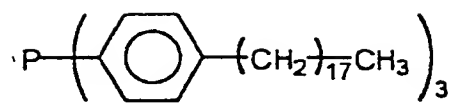
【0 0 2 4】

(上記一般式 (III-2) 中、R³²、R³³、R³⁴およびR³⁵同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1 ~ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、R³²、R³³、R³⁴およびR³⁵の少なくとも2つは、炭素数 1 0 以上の炭化水素基である。)

本発明の第 1 1 は、前記一般式 (III-1) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする本発明の第 1 0 に記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

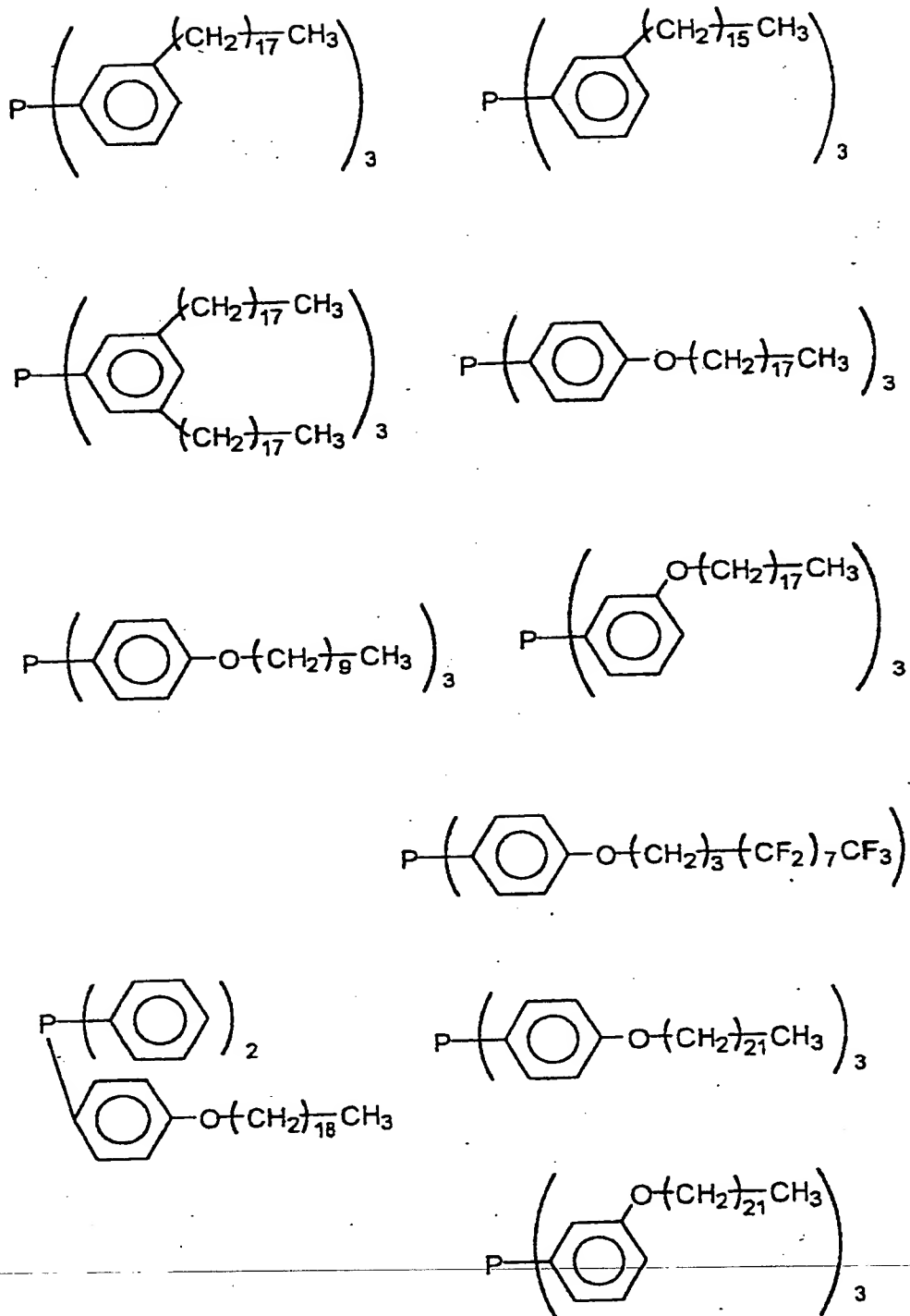
【0 0 2 5】

【化 2 0】



【0 0 2 6】

【化 2 1】



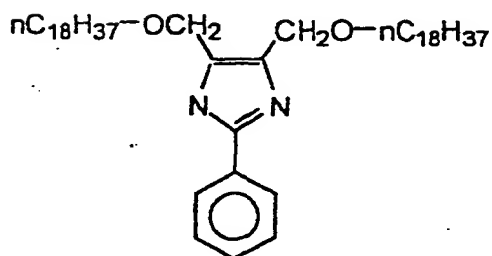
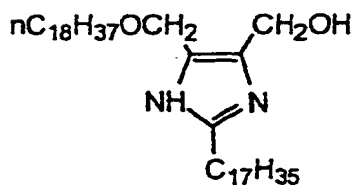
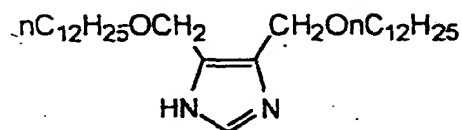
【0 0 2 7】

本発明の第 1 2 は、前記一般式 (III-2) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも 1 種である本発明の第 9 または 1 0 に記載の硬化性

樹脂組成物を提供する。

【0028】

【化22】



【0029】

本発明の第13は、缶コーティングに使用される本発明の第1～12のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第14は、本発明の第1～12のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物中のイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(2)を、エポキシ化合物(1)中でアクリル樹脂(2)を構成するモノマーを重合することにより、揮発性溶剤の無い状態で製造することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法を提

供する。

本発明の第 1 5 は、本発明の第 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、硬化してなる塗装物を提供する。

【0 0 3 0】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物(1)、及びイオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(2)、並びに、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる。

上記イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂(2)は、水酸基、並びに、グリシジル基及び／又は脂環エポキシ基を有する。

以後、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)を、硬化触媒(3)とも称する。

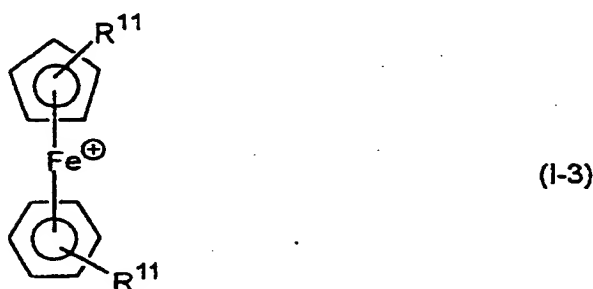
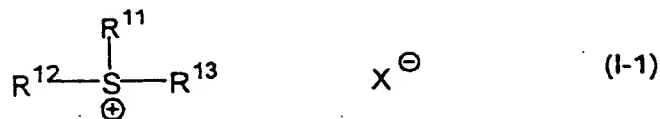
硬化触媒(3)には、第1の硬化触媒と第2の硬化触媒の2種類がある。

第1の硬化触媒(3)は、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有し、硬化触媒(3)の成分のうち少なくとも1種は、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能である。

カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される。また金属化合物(3'')は、下記一般式(II-1)~(II-3)で表される化合物からなる群から選択される。

【0 0 3 1】

【化 2 3】

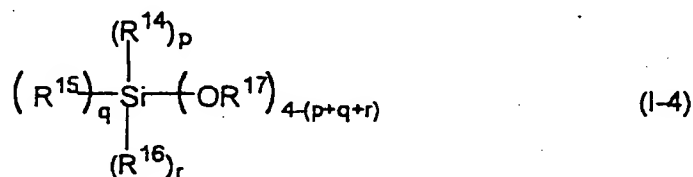


【0032】

(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【0033】

【化 2 4】



【0 0 3 4】

(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。p、q および r は 0 ～ 3 の整数で、 $p + q + r$ は 3 以下である。)

【0 0 3 5】

【化 2 5】

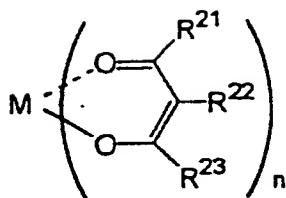


【0 0 3 6】

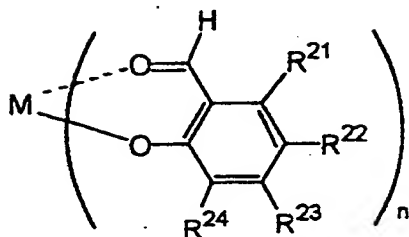
(上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。k は 1 ないし 7 の整数、n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。)

【0 0 3 7】

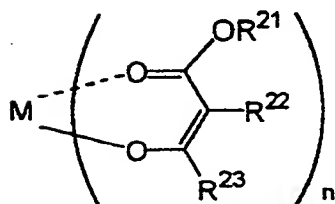
【化 2 6】



(II-1)



(II-2)



(II-3)

【0038】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

【0039】

第2の硬化触媒(3)は、一般式(III-1')、(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有

し、硬化触媒（3）の成分のうち少なくとも1種は、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能である。

【0040】

1. エポキシ化合物（1）

本発明において使用するエポキシ化合物（1）は、イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物である。

エポキシ化合物（1）としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、などの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基を持つ化合物があげられる。

これらのうちでイオン重合性、粘度等を比較すると、分子内に1個以上の脂環エポキシを持つ化合物が望ましい。たとえば、CEL-2021P（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量128~140、粘度200~350cP/25℃）、CEL-2021A（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量130~145、粘度200~450cP/25℃）、CEL-2000（1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、1.5cP/25℃）、CEL-3000（1,2,8,9-ジエポキシリモネン、エポキシ当量93.5以下、粘度5~20cP/25℃）（以上ダイセル化学工業製）があげられる。

また、デナコールEX-421、201（レゾルシンジグリシジルエーテル）、211（ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル）、911（プロピレングリコールジグリシジルエーテル）、701（アジピン酸ジグリシジルエステル）（以上ナガセ化成工業製）が挙げられる。

【0041】

さらに、エポキシ化合物（1）には、イオン重合性を持つ化合物であるビニルエーテルや、オキセタンなどを併用することができる。これらビニルエーテルや、オキセタンを配合する場合は、上記エポキシ化合物（1）とアクリル樹脂（2）とビニルエーテルやオキセタンとの合計100重量%に対して30重量%以下にすることが望ましい。

エポキシ化合物（１）とアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、２０～９０重量％、好ましくは、４０～８０重量％である。

【００４２】

２．アクリル樹脂（２）

本発明において使用するアクリル樹脂（２）は、イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂であり、イオン種と反応する官能基とはエポキシ基及び水酸基のことであり、特に、エポキシ基及び水酸基を持つアクリル樹脂が好ましい。

【００４３】

アクリル樹脂（２）の構成成分であるモノマーとしては、エポキシ基として、グリシジルエーテル基もしくは類似の末端エポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環エポキシ基などを有する（メタ）アクリル酸エステル等を使用することが出来る。

上記モノマーとしてはたとえば、エポキシ基を持つアクリレートとして広く使用されているグリシジルメタクリレートの他に、２－メチル－グリシジルメタクリレート、エポキシ化イソプレニルメタクリレート、CYM M-100（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート）、A-200（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル基と（メタ）アクリレート基の間にε－カプロラク톤を開環重合させた基を含むもの（以上ダイセル化学工業製）等が挙げられる。

エポキシ化合物（１）及びアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度としては、エポキシ化合物（１）及びアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物中に、５～１１重量％、好ましくは、７～１０重量％である。

アクリル樹脂中のエポキシ基含有（メタ）アクリレートの含量としては、例えばグリシジルメタクリレートとして１～８０重量％、好ましくは、１５～６０重量％である。

【００４４】

アクリル樹脂（２）の構成成分であるモノマーとしては、水酸基を含有する共重合モノマーとして、ヒドロキエチルメタクリレート、ヒドロキエチルアクリレ

ート、これら水酸基含有アクリレートのカプロラクトン変性したPCL-FM1、PCL-FM3、PCL-FM10、PCL-FA1、PCL-FA3等（ダイセル化学工業製）が挙げられる。

エポキシ化合物（1）及びアクリル樹脂（2）からなる成分の水酸基の量としては、水酸基価として1～300mg KOH/g、好ましくは、1.5～250mg KOH/gである。

【0045】

アクリル樹脂（2）の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、通常のアルキルアクリレート単量体等が使用できる。

アルキルアクリレート単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチルなど、アルキル部位の炭素原子数が2～10個、好ましくは、1～5個アルキルアクリレート単量体が挙げられる。

アクリル樹脂（2）の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、さらにスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなども併用することができる。

【0046】

上記アクリル樹脂（2）の構成成分を重合させる場合、開始剤を用いることができる。開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジセチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、AIBN（2，2'-アゾビスイソブチロニトリル）、ABN-E（2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル））、ABN-V（2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル））、パーブチルO（*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート）などを使用することができる。

開始剤の使用量は、アクリル樹脂（2）の構成成分の合計100重量部に対して、1～10重量部、好ましくは、3～6重量部である。

開始剤は、一部あらかじめ仕込んでおいてもよいし、単量体に配合して、又は配合せず別々に滴下してもよい。また、単量体を仕込んだ後に開始剤の追加仕込みを行ってもよい。

【 0 0 4 7 】

アクリル樹脂（２）を合成する重合温度は、 $90\sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。重合温度が 130°C より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、 90°C 未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

【 0 0 4 8 】

アクリル樹脂（２）を重合する時に使用する溶媒は、エポキシ化合物（１）を使用する。

また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用してアクリル樹脂を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ化合物（１）で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系の溶剤や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピレングリコールアセテートなどが挙げられ、これらを単独または、混合して使用することができる。

【 0 0 4 9 】

3. 熱活性化イオン重合触媒（３）

本発明において使用する熱活性化イオン重合触媒（３）、即ち硬化触媒（３）は、以下に述べる第１の硬化触媒及び／又は第２の硬化触媒である。

以下に述べる第１の硬化触媒及び／又は第２の硬化触媒の配合量は、エポキシ化合物（１）とアクリル樹脂（２）の合計量（即ちエポキシ基を有するもの）に対してである。

【 0 0 5 0 】

3.1. 第１の硬化触媒

第１の硬化触媒は、カチオン重合触媒（３'）及び金属化合物（３''）の群から選ばれる少なくとも１種の成分を含有する。これらの少なくとも１種の成分は、加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を

有していることが好ましい。

上記加熱とは室温以上、具体的には40℃以上から硬化温度まで加熱することを意味し、冷却とは硬化温度以下、具体的には80℃以下、好ましくは60℃以下の温度範囲に冷却することを意味する。また、析出とは、触媒がエポキシ化合物(1)及び／又はアクリル樹脂(2)中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味し、触媒の活性部位がエポキシ化合物(1)及び／又はアクリル樹脂(2)等から隔離されている状態であればよい。

さらに硬化触媒の熱活性化(潜在性、熱潜在性とも言う。)が貯蔵安定性試験等により確認できれば、それらの大きさはいかなるものでもよいが、好ましくはそれらの触媒の平均粒径が0.1μm以上のものが確認できればよい。

本発明において、溶解とは、上述したような形態をとる硬化触媒(3)が一部分でもエポキシ化合物(1)及び／又はアクリル樹脂(2)に溶解すればよいとし、例えば、エポキシ化合物(1)及び／又はアクリル樹脂(2)中で析出した硬化触媒を樹脂ごとガラス板状に採取し、次いで加熱しながら顕微鏡で観測することにより析出して濁っている触媒が溶解して透明になればよい。さらに、エポキシ化合物(1)及びアクリル樹脂(2)中の硬化触媒の溶解に由来する吸熱ピークがDSC(示差走査熱量測定)等において確認されれば、なおよい。

【0051】

3.1.1. カチオン重合触媒(3')

上記第1の硬化触媒に配合されるカチオン重合触媒成分(3')としては、例えば炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物が挙げられる。炭素数は16以上がより好ましい。

これらの炭化水素基、環状有機構造は置換基として存在してもよいし、配位子を構成する一部として存在してもよい。また環状有機構造としては、芳香族、複素芳香族、縮合芳香族、縮合複素芳香族等が挙げられる。

カチオン重合触媒成分のカチオンとなる元素としては、例えば、S、I、Fe、N、O、P、Mg、Mn、およびSi等を挙げるができる。

【0052】

具体的に説明する。カチオン重合触媒成分としては、例えば、下記一般式（I-1）で表されるスルホニウム塩、下記一般式（I-2）で表されるヨードニウム塩、下記一般式（I-3）で表される鉄芳香族化合物等のオニウム塩、下記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物、および下記一般式（I-5）で表される化合物が挙げられる。

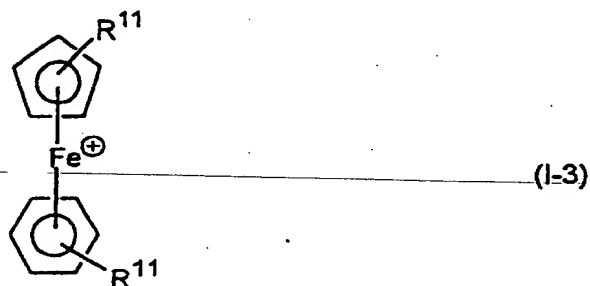
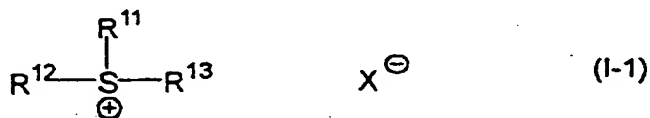
【0053】

3.1.1.1.オニウム塩系触媒

オニウム塩系触媒としては、上記スルホニウム塩（I-1）、ヨードニウム塩（I-2）、鉄芳香族化合物等のオニウム塩（I-3）の他、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ピロリウム塩、ピリリウム塩、キノリウム塩、アニリウム塩、ピリジウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンゾチアゾリウム化合物塩、ベンジルピリジウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等を用いてもよい。

【0054】

【化27】



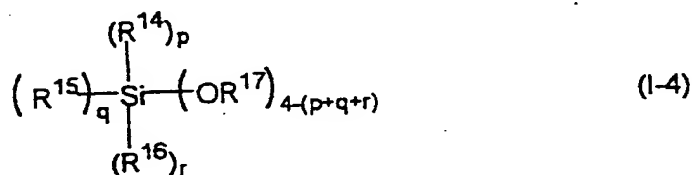
【0055】

上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換も

しくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に一つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。Xは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

【0056】

【化28】



【0057】

上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。p、qおよびrは0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。

【0058】

【化29】



【0059】

上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 k は1ないし7の整数、 n は1ないし7の整数をそれぞれ示す。

前記一般式において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘオウタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコサン等の分岐あるいは直鎖状の置換基やコレステロール等のステロイド骨格を有する化合物を用いることができる。

また、上述した炭化水素基は、F, Si, O, N, S等のヘテロ原子が含有されていてもよい。

【0060】

前記一般式中において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、クロロベンジル基、ジクロロベンジル基、トリクロロベンジル基、ニトロベンジル基、ジニトロベンジル基、トリニトロベンジル基、ナフチルメチル基；ナフチル、アントラセニルおよびフェナントレニル基のような2ないし3個のベンゼン環が縮合してなる縮

合芳香環基；フラニル、チオフェニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリジニル、トリアゾリル、フラザニル、テトラゾリル、ピラニル、チイニル、ピリジニル、ピペリジニル、オキサジニル、モルホリニル、チアジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピペラジニルおよびトリアジニル基のような単環式複素芳香環基；ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、インドリニル、イソインドリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、インダゾリル、イミダゾリル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、キサンテニル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、チアントレニル、インドリジニル、キノリジニル、キヌクリジニル、ナフチリジニル、プリニルおよびプテリジニル基のような縮合複素芳香環基；および水素原子が1つもしくはそれ以上の置換基で置換されたそれらの基を挙げることができる。

これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が1以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なってもよい。

【0061】

前記一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩としては、例えば、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウム

ムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニル
 スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス（p-オクタデシルオキシ
 フェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（p-オクタデシル
 オキシフェニル）フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、（p-オ
 クタデシルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェー
 ト、トリス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホ
 スフェート、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）フェニルスルホニウムヘ
 キサフルオロホスフェート、（p-ヘキサデシルオキシフェニル）ジフェニルス
 ルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフ
 ェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタ
 デシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジ
 ル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート
 、トリス（p-オクタデシルオキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアル
 セネート、ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）フェニルスルホニウムヘキ
 サフルオロアルセネート、（p-オクタデシルオキシフェニル）ジフェニルスル
 ホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス（p-ヘキサデシルオキシフェニ
 ル）スルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（p-ヘキサデシルオキシ
 フェニル）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、（p-ヘキサデ
 シルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベ
 ンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアル
 セネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘ
 キサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホ
 ニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス（p-オクタデシルオキシフェニル
 ）スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス（p-オクタデシルオキシフェニ
 ル）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、（p-オクタデシルオキシ
 フェニル）ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス（p-ヘキ
 サデシルオキシフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス（p-ヘ
 キサデシルオキシフェニル）フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、（
 p-ヘキサデシルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレ

ート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス（p-オクタデシルオキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-オクタデシルオキシフェニル）フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（p-オクタデシルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-ヘキサデシルオキシフェニル）フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（p-ヘキサデシルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-オクタデシルオキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、（4-オクタデシルオキシフェニル）シンナミルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、（4-オクタデシルオキシフェニル）（3-メチル-2-ブテニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-（ α -ナフチルメチル）メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス（4-オクタデシルオキシフェニルメチル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-ニトロベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、および4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネー

ト等が挙げられる。

【0062】

上述したスルホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

さらに、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルテトラフルオロボレート、およびベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルトリフルオロメタンスルホネート等を用いることもできる。

【0063】

前記一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩としては、例えば、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキ

サフルオロホスフェート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル)フェニルヨード
 ニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニ
 ルメチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシ
 ルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-
 4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ピ
 ス(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネー
 ト、(p-オクタデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロ
 アルセネート、ピス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ヨードニウムヘキサフ
 ルオロアルセネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウ
 ムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメ
 チルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオ
 キシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-
 オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ピス(
 p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、(p-
 オクタデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
 、ピス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレー
 ト、(p-ヘキサデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロ
 ボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムテト
 ラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨード
 ニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨ
 ードニウムテトラフルオロボレート、ピス(p-オクタデシルオキシフェニル)
 ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、(p-オクタデシルオキシフェ
 ニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ピス(p-ヘキ
 サデシルオキシフェニル)ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、(p
 -ヘキサデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスル
 ホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムトリ
 フルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチ
 ルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシル
 オキシフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、およびp-オク

タデシルオキシベンジルテトラメチレンヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル) シンナミルメチルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル) (3-メチル-2-ブテニル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル- $(\alpha$ -ナフチルメチル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-オクタデシルオキシフェニルメチル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 o -ニトロベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 α -メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、および4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0064】

上述したヨードニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

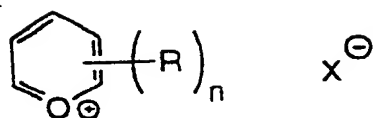
【0065】

さらに、以下に示すようなオニウム塩を用いることができる。

ピリリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0066】

【化30】



【0067】

上記一般式中、Rは同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。Rはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、nは1～5の整数である。

Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R-COO^- 、 R-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0068】

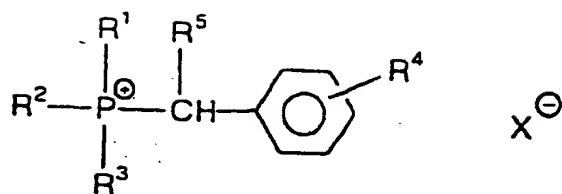
前記一般式で表されるピリリウム塩としては、2,6-ジメチル-4-オクタデシルオキシフェニルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート、2,6-ジメチル-3-(4-オクタデシルオキシフェニル)プロピルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

配合量は、化合物(1)と樹脂(2)に対し通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合は、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

ベンジルホスホニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0069】

【化 3 1】



【0070】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。 R^4 ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、 n は1～5の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $\text{R}-\text{COO}^-$ 、 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0071】

前記一般式で表されるベンジルホスホニウム塩としては、ベンジルトリス（4-オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -フェニルベンジルトリス（4-オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

上述したベンジルホスホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 はアル

キル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されててもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

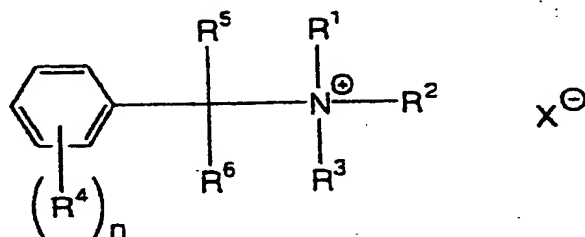
配合量は、組成物のエポキシ化合物(1)とアクリル樹脂(2)に対して通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0072】

ベンジルアンモニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0073】

【化32】



【0074】

前記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基あるいは複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。さらに、 R^5 、 R^6 は、両方とも水素原子、一方が水素原子で他方がアルキル基もしくはハロゲン原子であるか、または両方がアルキル基もしくはハロゲン原子である。 R^5 、 R^6 が両方とも水素原子の場合には、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つは芳香族基あるいは複素芳香族基であることが望ましい。ただし R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基を含む。 n は1~5の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン

原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0075】

前記一般式で表されるベンジルアンモニウム塩としては、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロホスフェート}$ 、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムテトラフルオロボレート}$ 、 $N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 、 $N-(2\text{-ヒドロキシエチル})-N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物(1)とアクリル樹脂(2)の合計に対して通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

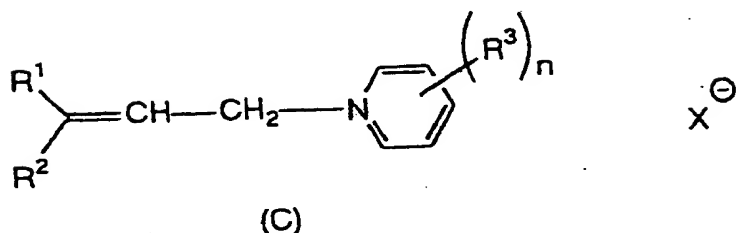
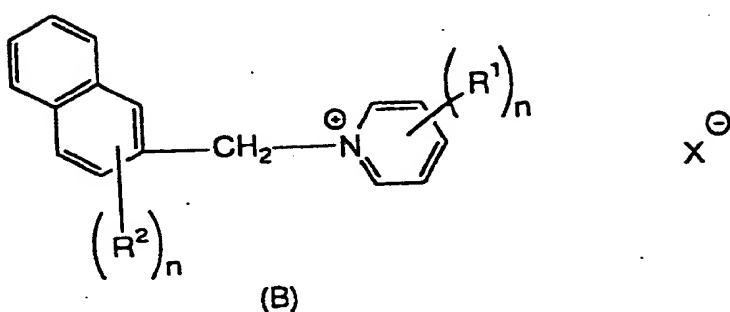
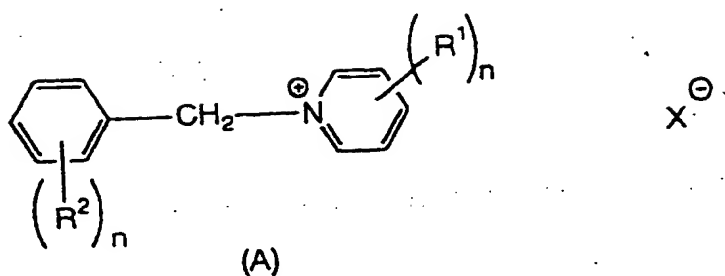
上記ベンジルアンモニウム塩のなかで、 R^1 、 R^2 、 R^3 の一つが置換あるいは無置換のフェニル基で表されるアニリニウム塩が、 R^1 、 R^2 、 R^3 の残りの2個の少なくとも1つが窒素原子の β 位の炭素に置換基を有するアルキル基を有するものもまた、有効である。

【0076】

ベンジルピリジニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0077】

【化 33】



【0078】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。ただし、 R^1 はシアノ基、 R^2 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。 n は1～5の整数であり、 m は1～7の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン

原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0079】

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (A) としては、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (B) としては、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (C) としては、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、2-ブテニルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

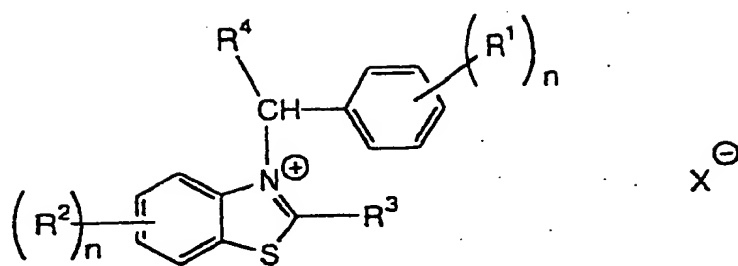
配合量は、組成物のエポキシ化合物 (1) 及び樹脂 (2) の合計に対して通常 0.01~20 重量%、好ましくは 0.1~5 重量%である。配合量が 0.01 重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20 重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0080】

ベンゾチアゾリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0081】

【化 3 4】



【0 0 8 2】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^1 、 R^2 はニトロ基を含む。 R^4 は水素原子あるいは芳香族基あるいは複素芳香族基、 n は 1～5 の整数、 m は 1～4 の整数である。チアゾリウム環の S 原子が O 原子で置換されていてもよい。

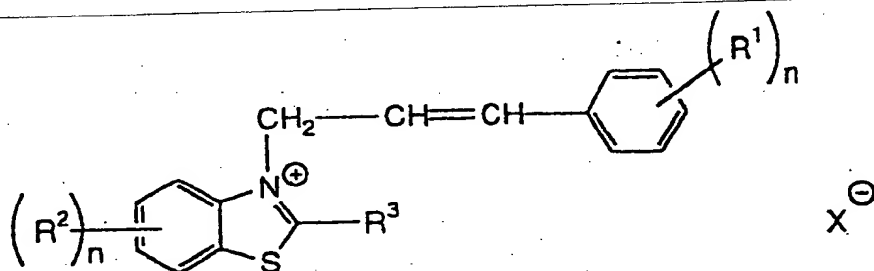
X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも 1 個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0 0 8 3】

また、下記一般式で表される化合物を用いてもよい。

【0 0 8 4】

【化 3 5】



【0085】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^1 、 R^2 はニトロ基を含む。 n は1～5の整数、 m は1～4の整数である。チアゾリウム環のS原子がO原子で置換されていてもよい。

Xは SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0086】

前記一般式で表されるベンゾチアゾリウム塩としては、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

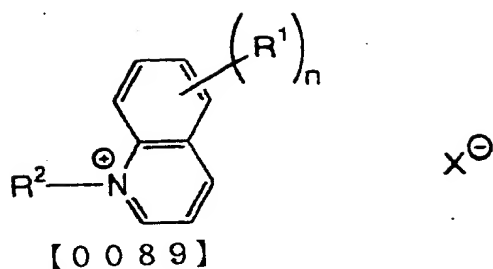
配合量は、組成物の化合物(1)アクリル樹脂(2)の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0087】

キノリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0088】

【化 36】



上記一般式中、 R^1 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^2 は芳香族基あるいは複素芳香族基で置換されたアルキル基およびエチレンやアセチレン等の不飽和結合で置換されているアルキル基の群より選ばれた基である。 n は1～7の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0090】

前記一般式で表されるキノリニウム塩としてはN-ベンジル-（5-オクタデシルオキシ）キノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-（1-ナフチルメチル）-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-シンナミル-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物（1）とアクリル樹脂（2）の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物

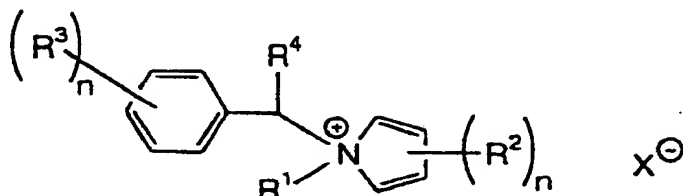
が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0091】

ピロリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0092】

【化37】



【0093】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^4 は水素原子またはアルキル基である。 n は1～7の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0094】

前記一般式で表されるピロリニウム塩としては、N-(4-オクタデシルオキシベンジル)-N-メチルピロリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-ベンジル-N-4-オクタデシルオキシフェニルピロリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-(4-オクタデシルオキシベンジル)-N-メチルピロリニウム ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

配合量は、組成物のエポキシ化合物(1)及びアクリル樹脂(2)に対して通

常 0.01～20 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%である。配合量が 0.01 重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20 重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0095】

3.1.1.2.有機ケイ素化合物系触媒

前記一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物としては、例えば、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) シラノール、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) シラノール、トリス (p-ドコシルオキシフェニル) シラノール、トリス (m-ヘキサデシルオキシフェニル) シラノール、トリス (m-オクタデシルオキシフェニル) シラノール、トリス (m-ドコシルオキシフェニル) シラノール、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (p-ドコシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (m-ヘキサデシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (m-オクタデシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (m-ドコシルオキシフェニル) シランジオール、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) メチルシラノール、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) エチルシラノール、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) プロピルシラノール、ビス (m-ヘキサデシルオキシフェニル) メチルシラノール、ビス (m-ヘキサデシルオキシフェニル) エチルシラノール、ビス (m-ヘキサデシルオキシフェニル) プロピルシラノール、トリス (6-ヘキサデシルオキシナフチル) シラノール、トリス (6-オクタデシルオキシナフチル) シラノール、トリス (6-ドコシルオキシナフチル) シラノール、ビス (6-ヘキサデシルオキシナフチル) シランジオール、ビス (6-オクタデシルオキシナフチル) シランジオール、および、ビス (6-ドコシルオキシナフチル) シランジオール等が挙げられる。

【0096】

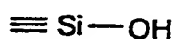
さらに、上記一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物は、水酸基の代わりに加水分解性基で置換されていてもよい。あるいは、上記一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物は、光照射によりシラノールを発生することが可能な

置換基が導入されていてもよい。いずれの場合も、本発明の第1の硬化触媒の1成分として用いることができる。

ここで、「加水分解性基」とは、ケイ素に直接結合する残基であって、水の存在下において一定温度以上で加水分解して下記化学式で表されるシラノール性水酸基を生成する残基である。

【0097】

【化38】

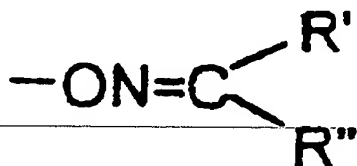


【0098】

このような基としては、例えば、炭素原子数1～5個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数2～12個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を挙げることができる。

【0099】

【化39】



【0100】

(式中、R'およびR''は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～5個のアルキル基を表わす)

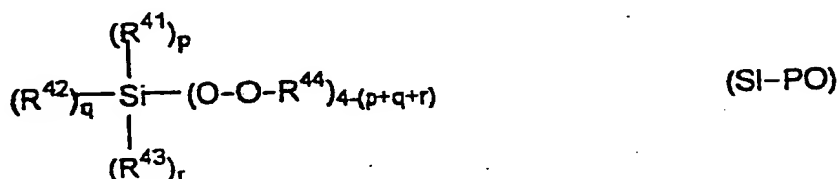
【0101】

一方、光照射によってシラノールを生じる置換基を有するケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジルオキシ基、 α -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

上記ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、下記一般式 (SI-PO) で表わすことができる。

【0102】

【化40】



【0103】

(式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 R^{44} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表わし、 p 、 q 、 r は各々0~3整数であり、かつ $1 \leq p+q+r \leq 3$ である。)

【0104】

上記一般式において、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の R^{11} ~ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

また、上記一般式において、 R^{44} として導入され得るハロゲン原子としては、例えば、塩素および臭素原子を、炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -

ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチルおよびネオペンチル基を、炭素数 1～5 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシおよびn-ペンチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルおよびアントラニル基を、アラルキル基としては、例えば、ベンジルおよびフェネチル基を、それぞれ挙げる事ができる。なお、これらの基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

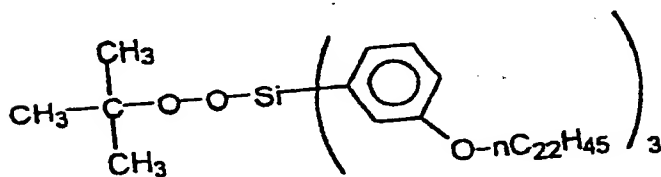
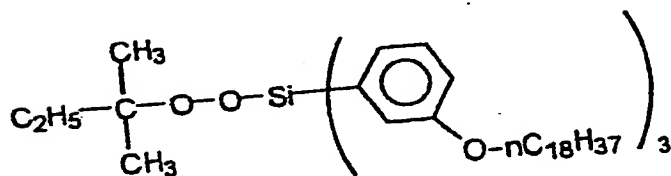
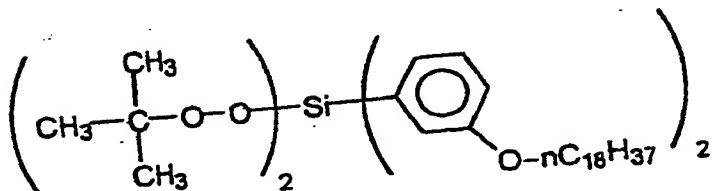
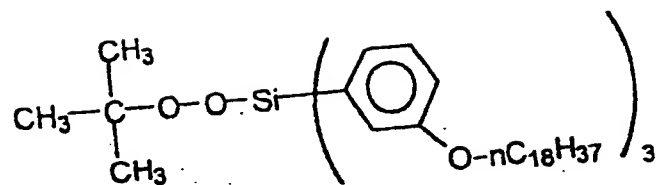
【0105】

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げる事ができる。

【0106】

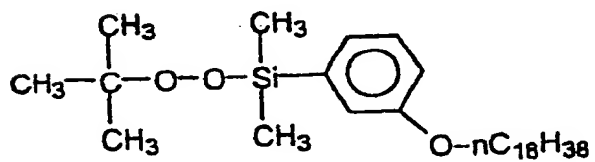
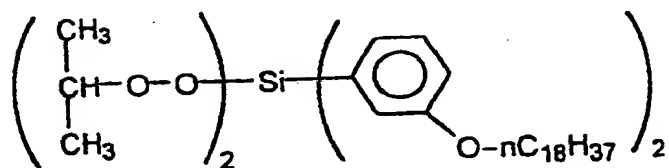
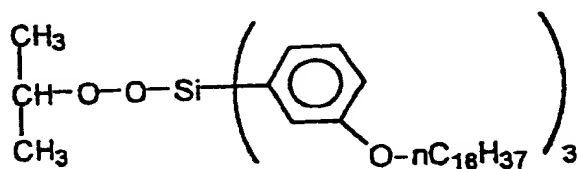
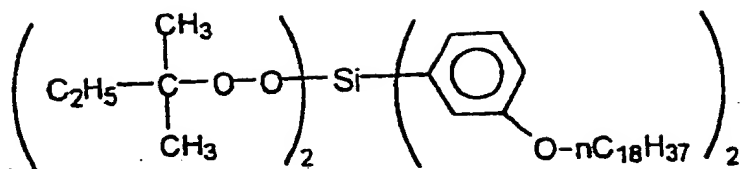
特平 11-359235

【化 4 1】



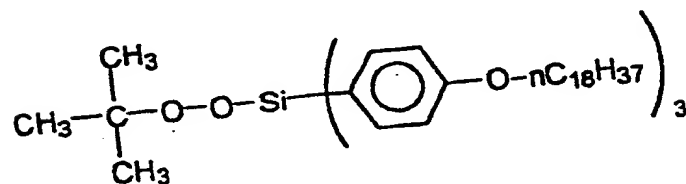
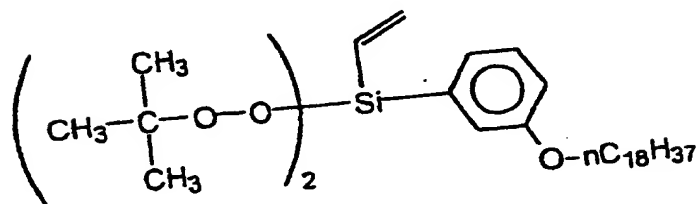
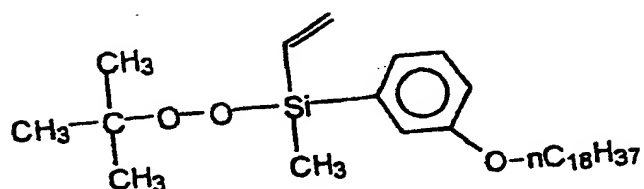
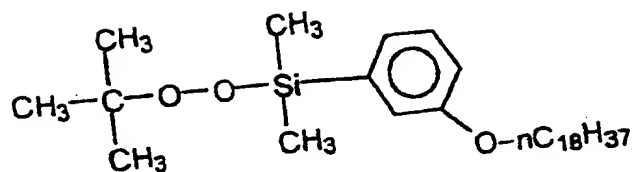
【0107】

【化 4 2】



【0 1 0 8】

【化 43】

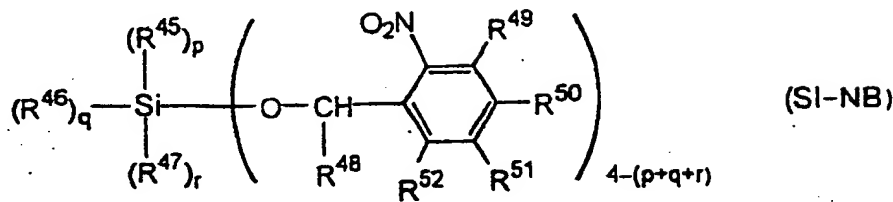


【0109】

前記 α -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、下記一般式 (SI-
NB) で表わすことができる。

【0110】

【化 4 4】



【0 1 1 1】

(式中、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。 R^{48} は水素原子、炭素数 1～10 の非置換もしくは置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わし、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} および R^{52} は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリル基、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基またはアリールオキシ基を表わし、 p 、 q および r はそれぞれ 0～3 の整数であって、かつ $0 \leq p + q + r \leq 3$ である。)

【0 1 1 2】

上記一般式において、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1)～(I-5) の R^{11} ～ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

上記一般式において、炭素数 1～10 (または炭素数 1～5) の非置換もしくは置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数 1～10 (または炭素数 1～5) のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基および n -ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリ

ール基としては、例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基およびp-トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

【0113】

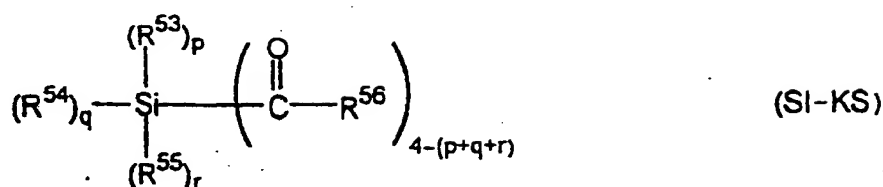
前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、例えば、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)メチルシラン、ビニルメチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、t-ブチルメチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、メチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、t-ブチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(3,4,5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(4,5,6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、およびトリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン等を挙げることができる。

【0114】

前記α-ケトシリル基を有するケイ素化合物は、下記一般式(SI-KS)で表すことができる。

【0115】

【化 45】



【0116】

(式中、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 R^{56} は、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基を表わし、 p 、 q 、 r はそれぞれ0～3の整数であって、かつ $1 \leq p + q + r \leq 3$ である。)

【0117】

上記一般式において、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式(I-1)～(I-5)の R^{11} ～ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

また上記一般式において、 R^{56} として導入され得る炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基および n -オクチル基を、炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基および n -オクチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル基およびナフチル基を、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基およびナフチルオキシ基を、それぞれ挙げることができる。なお、これらの基は、場合によってはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、およびメトキ

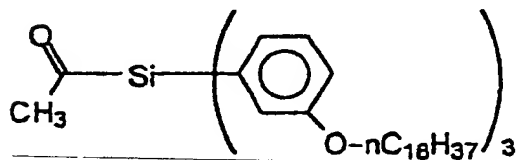
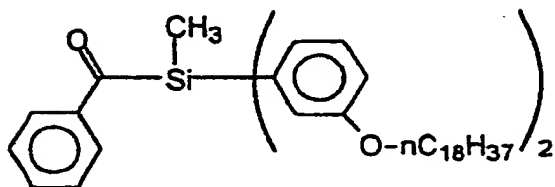
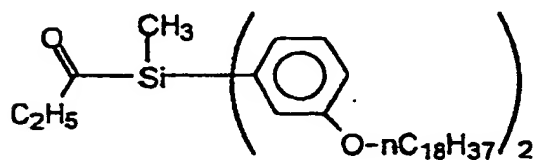
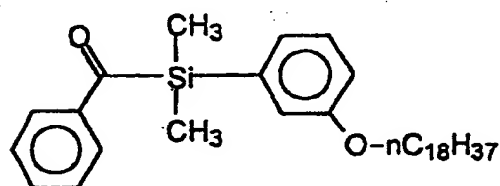
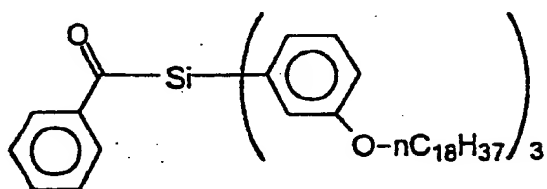
シ基等の置換基を有していてもよい。

【0 1 1 8】

前記 α -ケトシリル基を有するケイ素化合物のより具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0 1 1 9】

【化 46】



【0120】

上記光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量は、組成物中のエポキシ化合物とアクリル樹脂に対して通常0.001～20重量%、好ましくは0.1～10

重量%である。配合量が 0. 0 0 1 重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあるまた、2 0 重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0 1 2 1】

3.1.1.3.フェノール系触媒

前記一般式 (I - 5) で表される化合物としては、例えば、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホンモノオクタデシルエーテル、ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - オクタデシルオキシフェニル) スルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィドモノオクタデシルエーテル、(4 - ヒドロキシフェニル) オクタデシルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテルモノオクタデシルエーテル、およびビス (2 - (6 - ヒドロキシフェニル)) スルホンモノオクタデシルエーテルなどが挙げられる。

上記化合物は、組成物中に 1 種もしくは 2 種以上が混合して用いられ、その配合量は、組成物中の化合物 (1) と樹脂 (2) に対して通常 0. 0 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量%である。配合量が 0. 0 1 重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、また 2 0 重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与えるおそれがある。

【0 1 2 2】

上述したようなカチオン重合触媒成分のうち、一般式 (I - 4) で表される有機ケイ素化合物および一般式 (I - 5) で表される化合物は、一般式 (II - 1)、(II - 2)、(II - 3) で表される金属化合物と組み合わせて用いられ、この場合には成分の少なくとも一成分が加熱と冷却過程において溶解、析出を可逆的に繰り返せばよく、他方の成分はその限りでない。したがって、この場合において、上記一般式 (I - 4)、(I - 5) で表される化合物、および一般式 (II - 1)、(II - 2)、(II - 3) で表される金属化合物 (3'') は、必ずしも炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する必要はない。

【0 1 2 3】

具体的には、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。

一般式 (I-5) で表される化合物としては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、シアノフェノール、ニトロフェノール、2, 2-ジヒドロキシフェニルプロパン、カテコール、p, p'-ビフェノール、レゾルシノールなどが挙げられる。

また一般式 (I-3) で表される鉄芳香族化合物としては、実施例の後で補足説明で述べられるものが挙げられる。

【0124】

また、一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、および一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩は、前述の一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される金属化合物 (3'') と組み合わせて用いることもできる。この場合、金属化合物は上述したように、必ずしも炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する必要はない。

【0125】

上述したような一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、(I-2) で表されるヨードニウム塩、および (I-3) で表される鉄芳香族化合物は、熱に対して活性を上げるのみならず、光、電子線などの放射線に対しても活性を有している。すなわち、熱または電子線で励起されたこれらスルホニウム塩、ヨードニウム塩および鉄芳香族化合物は、本発明に係るイオン重合性物質の重合を進行させる硬化触媒であり、こうした触媒とイオン重合性物質等とを配合して本発明の樹脂組成物が調製される。

【0126】

3.1.1.4. カチオン重合触媒 (3') でのビニル化合物の重合反応

本発明においてカチオン重合性物質がビニルエーテルなどのビニル化合物の場合には、重合反応に際して通常、触媒、モノマーなどに不活性な溶媒を用いた溶液重合法が行われるが、場合によっては塊状重合法も行われる。

溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水

素類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンのような脂肪族炭化水素類、シクロヘキサンのような脂環式炭化水素類、石油エーテル、リグロインのような炭化水素混合物類、クロルベンゼン、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類などが使用でき、また、これらビニル化合物の重合反応は常圧または加圧下で行われ、反応温度は20℃以上の温度、好ましくは工業的に加熱が容易な60～150℃である。

【0127】

3.1.1.5. カチオン重合触媒(3')と硬化性樹脂成分との混合

また、本発明において重合触媒として使用されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、および鉄芳香族化合物は、室温下でカチオン重合反応を開始しないため、必要に応じて予め樹脂組成物(硬化性樹脂成分ともいう。)と触媒とを一液化して保存しておくことも可能である。

【0128】

本発明に使用されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、および鉄芳香族化合物は、エポキシ化合物100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満の場合には十分な重合物が得られない。一方、20重量部を越える添加量では、重合後の物性において好ましいものが得られず、コスト面においても好ましくない。

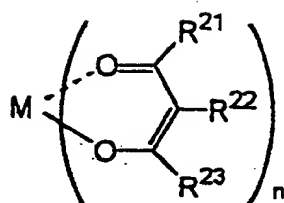
【0129】

3.1.2. 金属化合物(3'')

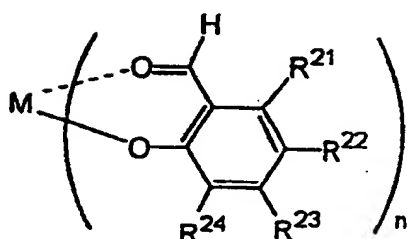
次に、本発明の第1の硬化触媒の他の成分である金属化合物(3'')について、詳細に説明する。配合され得る金属化合物(3'')の代表的なものとしては、下記一般式(II-1)、(II-2)および(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0130】

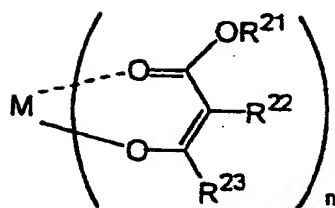
【化 4 7】



(II-1)



(II-2)



(II-3)

【0 1 3 1】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、Sn、およびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

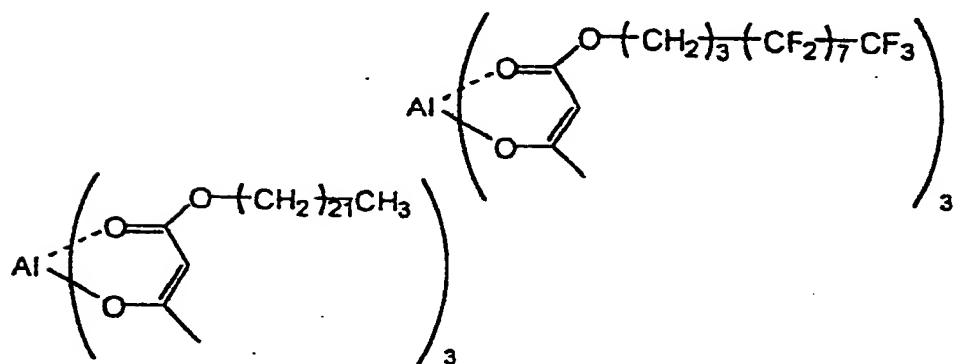
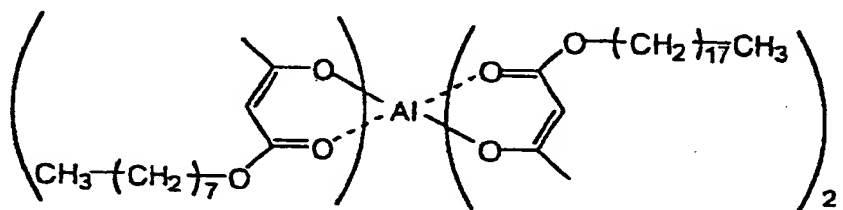
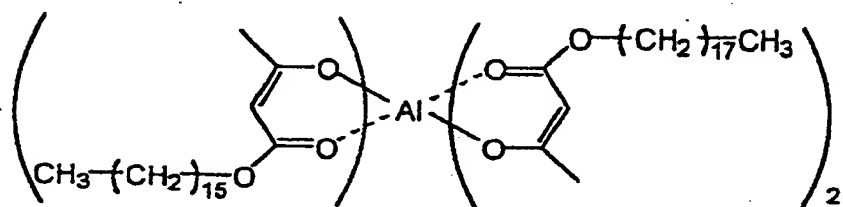
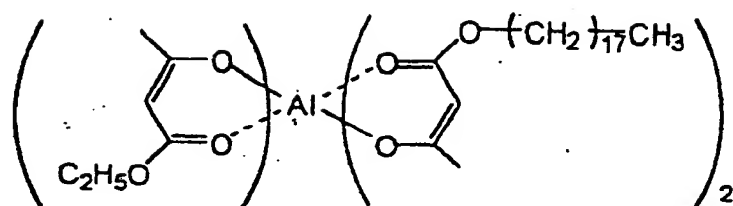
【0 1 3 2】

前記一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される化合物としては、例えば、トリス (オクタデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (ヘキ

サデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (テトラデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (ドデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (オクチルサリチルアルデヒド) アルミニウム、トリス (3-オクタデシルアセチルアセテート) アルミニウム、および下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

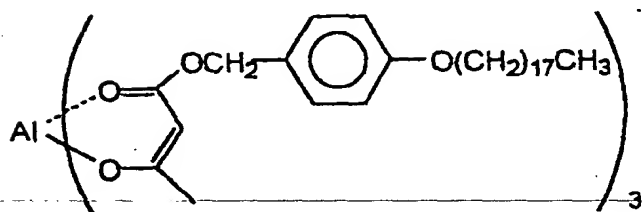
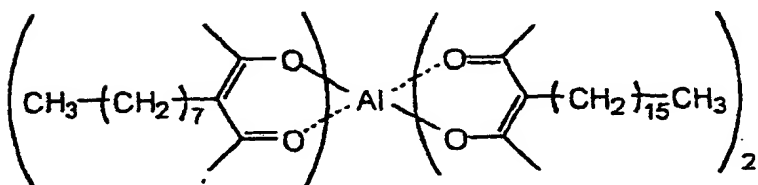
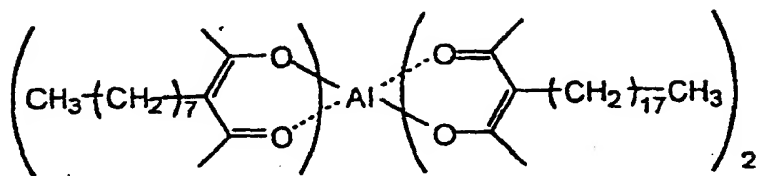
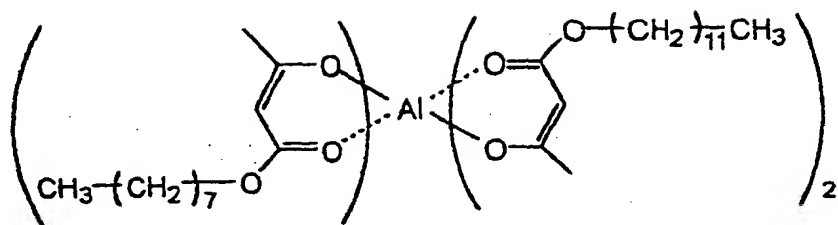
【0133】

【化 48】



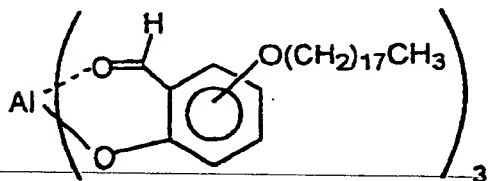
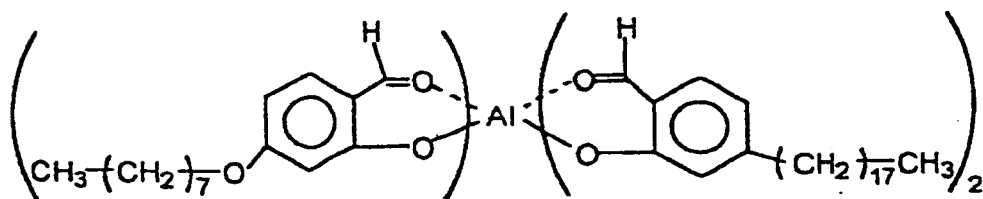
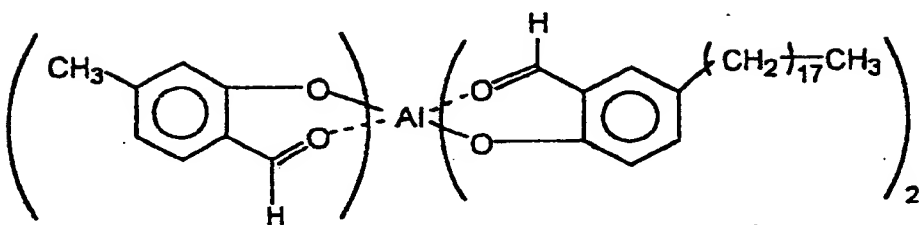
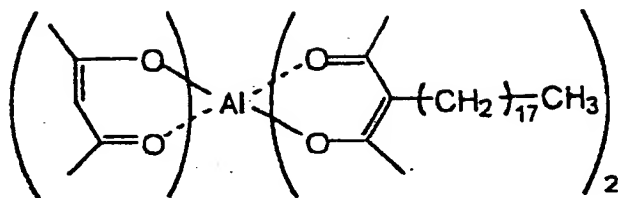
【0134】

【化 4 9】



【0 1 3 5】

【化 5 0】



【0 1 3 6】

さらに、上述した化学式におけるアルミニウムを、Ti、Cr、Zr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、ZrまたはZn原子に変更したキレート化合物もまた、本発明の第1の硬化触媒の金属化合物（3''）成分として用いることができる

。なお、上述した一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される化合物においては、金属原子 (M) の結合手が全て配位子と結合している必要はなく、配位子の代わりに 1 個のアルコキシ基、フェノキシ基、アシロキシ基と結合していてもよい。また、全ての結合手がこれらの基と結合していてもよい。

これらの金属化合物 (3") は、組成物中に 1 種または 2 種以上が混合して用いられ、その添加量は、組成物中のエポキシ化合物等の樹脂に対して通常 0.01 ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量% である。配合量が 0.01 重量% 未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20 重量% を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与える場合があり、好ましくない。これらの金属化合物 (3") を用いた場合には、硬化後の樹脂中にイオン性物質を残留させることがほとんどない。

【0137】

3.1.3. 金属化合物 (3") と組み合わせて用い得る化合物

本発明の第 1 の硬化触媒は、上述したようなカチオン重合触媒成分および金属化合物 (3") の少なくとも 1 種を含有するものであり、いずれか一方の成分が含まれない場合もあり得る。

例えば金属化合物 (3") は、次のような他の成分と組み合わせて、本発明の第 1 の硬化触媒を構成することができる。金属化合物 (3") と混合して用い得る化合物としては、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンおよびフェノール化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

なお、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、または光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物もまた、上述したような金属化合物 (3") と組み合わせて第 1 の硬化触媒を得ることができる。

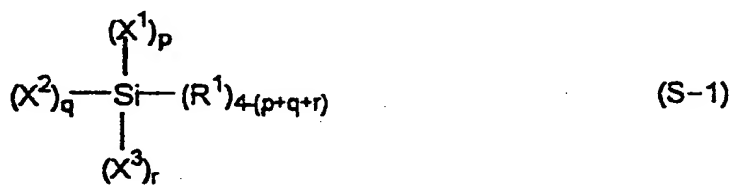
ここで、「加水分解性基」とは、一般式 (I-4) に導入され得る基としてすでに説明したようなケイ素に直接結合する残基であり、前述と同様の基が挙げられる。

【0 1 3 8】

3.1.3.1.水酸基を有するオルガノシラン、水酸基を有するオルガノシロキサン
用い得るオルガノシランは、下記一般式（S-1）で表わすことができる。

【0 1 3 9】

【化 5 1】



【0 1 4 0】

（式中、 R^1 は水酸基または前記加水分解性基を意味し、 X^1 、 X^2 および X^3 は同一であっても異なってもよく、各々、炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；またはアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わし、 p 、 q および r は各々0～3の整数であって、 $p + q + r$ は3以下である）

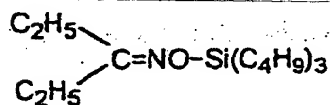
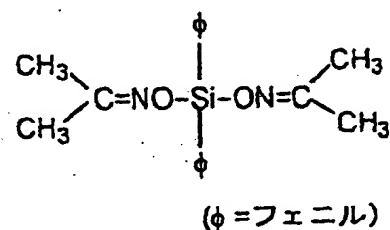
【0 1 4 1】

前記オルガノシランのうち、第1の硬化触媒においてより好ましいものの具体例としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニル（メチル）シラノール、フェニル（ビニル）シランジオール、トリ（パラメトキシフェニル）シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニル（エチル）シラノール、ジフェニル（プロピル）シラノール、トリ（パラニトロフェニル）シラノール、フェニルジビニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、ジ（2-ペンテニル）フェニルシラノール、フェニルジプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノールのようなシラノール類を挙げることができる。また、加水分解性基を有する

オルガノシランの具体例としては、トリフェニル（メトキシ）シラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニル（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）メトキシシラン、フェニル（ビニル）（メチル）（メトキシ）シラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ（パラメトキシフェニル）メトキシシラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、ジフェニル（エチル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（プロピル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）（アセトキシ）シラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニル（メチル）（トリフェニルアセトキシ）シラン、トリ（パラニトロフェニル）（メトキシ）シラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、フェニルジビニル（プロポキシ）シラン、2-ブテニルジフェニル（メトキシ）シラン、ジ（2-ペンテニル）（フェニル）（エトキシ）シラン、フェニルジプロピル（メトキシ）シラン、トリ（パラメトキシフェニル）（エトキシ）シラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシラン、ジ（パラクロルフェニル）ジエトキシシラン、トリエチル（メトキシ）シラン、トリメチル（メトキシ）シラン、トリプロピル（メトキシ）シラン、トリブチル（エトキシ）シラン、トリイソブチル（アセトキシ）シラン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0142】

【化52】



【0143】

さらに、前記例の他に、水酸基と加水分解性基との両方を有するオルガノシラ

ンも勿論用いることができる。

【0 1 4 4】

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基または加水分解性基を有するオルガノシランは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

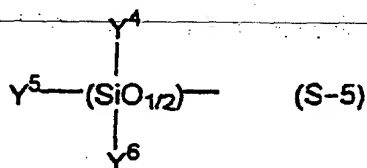
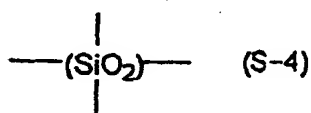
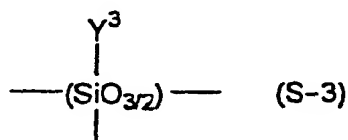
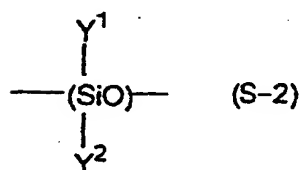
その配合量は、組成物中のエポキシ化合物（1）とアクリル樹脂（2）に対して、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0 1 4 5】

本発明の第1の硬化触媒に好適に用いることができるオルガノシロキサンは、下記式（S-2）で表わされる二官能性単位および／または下記式（S-3）で表わされる三官能性単位からなる、分岐を有することもある直鎖状または環状のシロキサンであり、場合によっては下記式（S-4）で表わされる四官能性単位を含んでいてもよい。さらに、このオルガノシロキサンは、シロキサン鎖が末端を有する場合には、下記式（S-5）で表わされる一官能性単位によって封じられたものであり、特に、構成単位の少なくとも1つが水酸基または加水分解性基を少なくとも1つ含む。

【0 1 4 6】

【化 5 3】



【0 1 4 7】

（式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 は同一であっても異なってもよい）

く、各々、水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数 1 ～ 12 個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす)

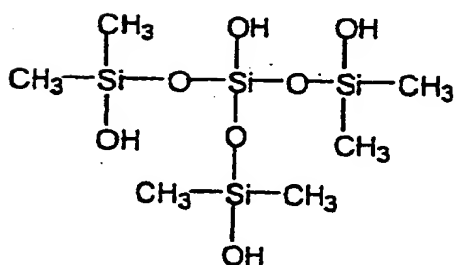
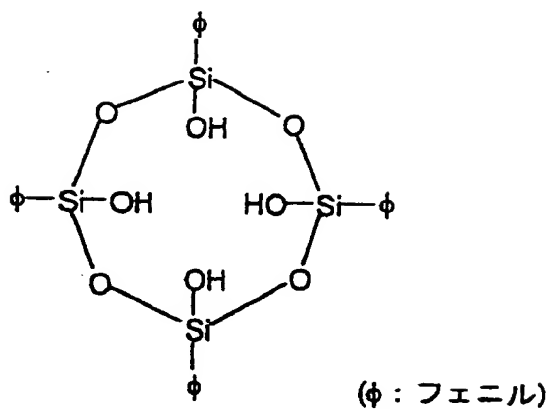
【0148】

前記オルガノシロキサンのうち、重合度が 50 以下で、水酸基および／または加水分解性基の当量が 1, 000 以下のものがより好ましく、さらには当量が 50 ～ 500 であるものが好ましい。

このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、水酸基を有するものとして、1, 3-ジヒドロキシ-1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルテトラシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1, 1, 5, 5-テトラフェニルトリシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタプロピルテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-3-エチル-1, 1, 5, 5-テトラメチルトリシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジ-p-トリルトリシロキサン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0149】

【化 5 4】



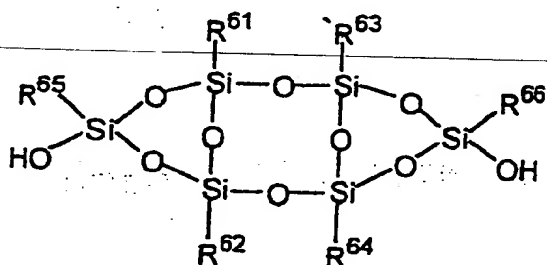
【0150】

また、SH6018（トーレシリコーン（株）製：水酸基当量400、分子量1,600のメチルフェニルポリシロキサン）などの商品名で入手し得るシリコーン樹脂も用いることができる。

一般に、下記一般式で表わされるポリシロキサンも使用することができる。

【0151】

【化 5 5】



【0152】

(上記一般式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす。)

【0153】

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

その配合量は、組成物中のエポキシ化合物(1)及びアクリル樹脂(2)に対して、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0154】

3.1.3.2. 光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物

配合され得る光照射によってシラノールを生ずるケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジルオキシ基、 α -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、一般式(I-4)においてすでに説明したような一般式(SI-PO)で表される化合物である。ただし、この場合には、前記一般式中の R^{41} 、 R^{42} 、および R^{43} としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基が導入される。これらは、同一であっても異なってもよい。

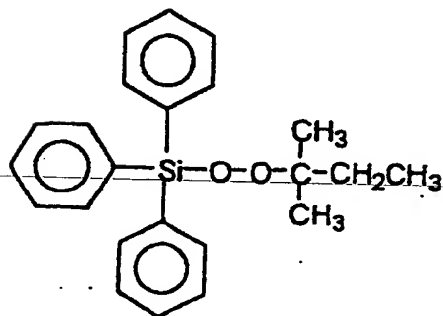
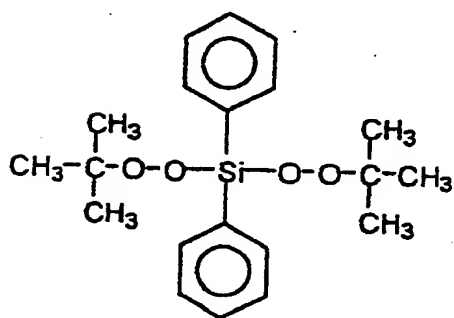
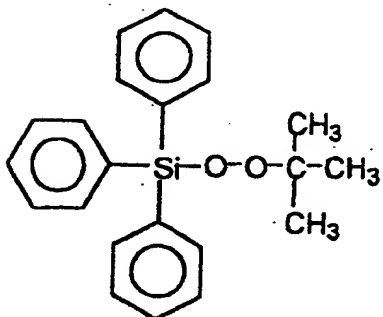
ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基等としては、 R^{44} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

【0 1 5 5】

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

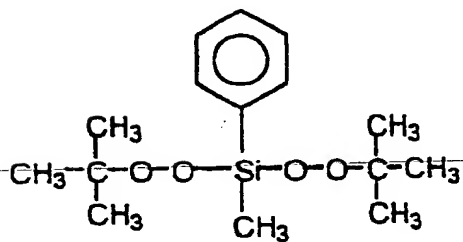
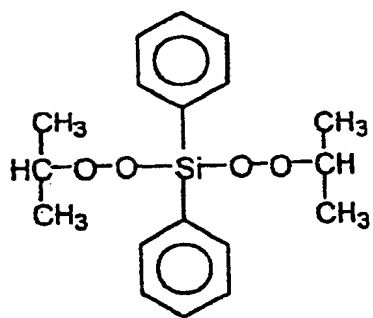
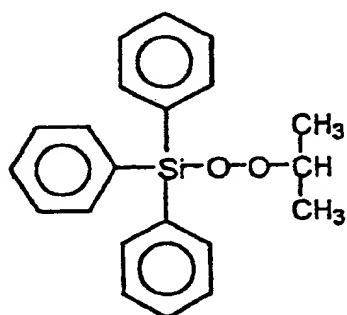
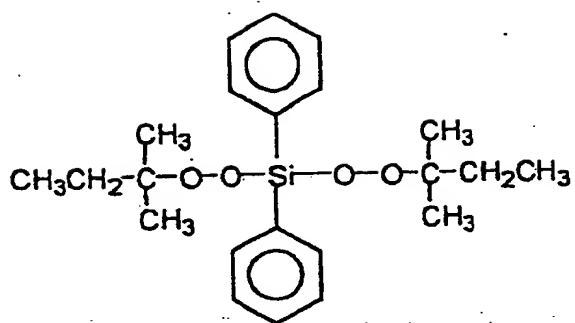
【0 1 5 6】

【化 5 6】



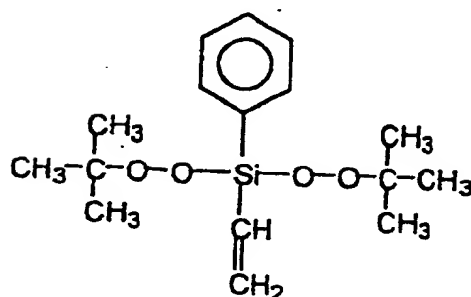
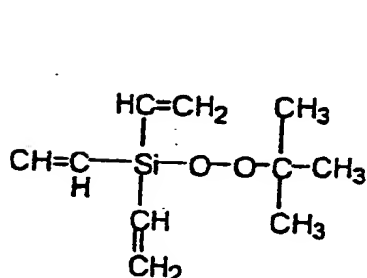
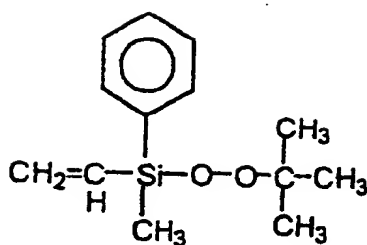
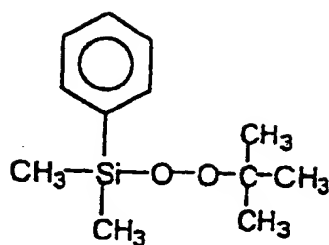
【0 1 5 7】

【化 5 7】



【0 1 5 8】

【化 5 8】



【0 1 5 9】

前記オ-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、一般式 (I-4) においてすでに説明したような一般式 (SI-NB) で表される化合物である。ただしこの場合には、 R^{45} 、 R^{46} 、および R^{47} としては、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、アリールオキシ基またはシロキシ基が導入される。これらは同一であっても異なってもよい。

ハロゲン原子としては、例えば塩素原子および臭素原子を、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数 1~10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基および*n*-ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-クロロフェニル基および*p*-トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては

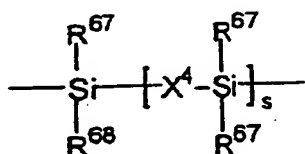
、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

【0 1 6 0】

また、前記 o -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、 o -ニトロベンジルオキシ基を末端基とし、主鎖が次式で表わされる基からなる化合物であってもよい。

【0 1 6 1】

【化 5 9】



【0 1 6 2】

(式中、 s は 1 以上の整数を表わし、 R^{67} および R^{68} は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1 ~ 10 の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基又はシロキシ基を表わし、 X^4 は酸素原子、アルキレン基またはアリールジイル基を表わす。)

【0 1 6 3】

前記 o -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、トリメチル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、 t -ブチルメチルフェニル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリエチル (o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリ (2-クロロエチル) o -ニトロベンジルオキシシラン、トリ (p-トリフルオロメチルフェニル o -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル [α - (o -ニトロフェニル) o -ニトロベンジルオキシ] シラン、ジメチルフェニル [α - (o -ニトロフェニル) o -ニトロベンジルオキシ] シラン、メチルフェニルジ [α - (o -ニトロフェニル) o -ニトロベンジルオキシ] シ

ラン、トリフェニル (α -エチル-*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル (3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル (3, 4, 5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5, 6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (4, 5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、メチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、*t*-ブチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジエチルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、2-クロロエチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、メチルトリ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、フェニルトリ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、*p*-ビス (*o*-ニトロベンジルオキシジメチルシリル) ベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニル-1, 5-ジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) トリシロキサン、および SiCl 含有シリコーン樹脂と *o*-ニトロベンジルアルコールとの反応により生成するケイ素化合物を挙げることができる。

【0164】

前記 α -ケトシリル基を有するケイ素化合物は、一般式 (I-4) においてすでに説明したような一般式 (SI-KS) で表される化合物である。ただしこの場合には、前記一般式中の R^{53} 、 R^{54} および R^{55} としては、水素原子、ビニル基

、アリル基、炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基が導入される。これらは同一であっても異なっているもよい。

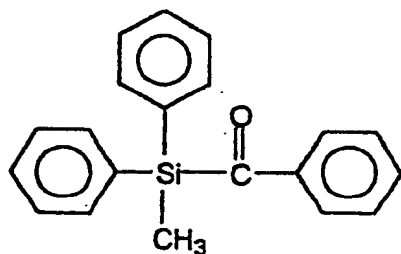
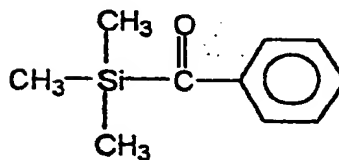
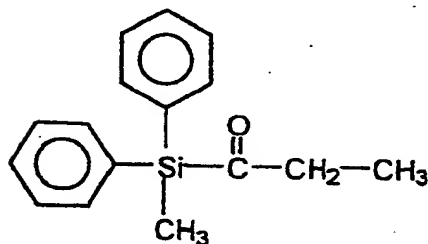
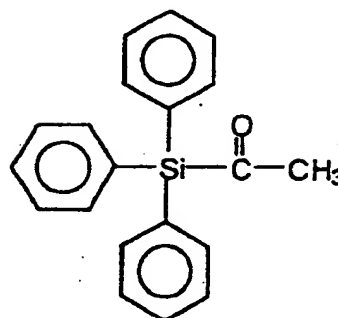
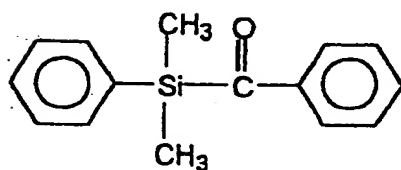
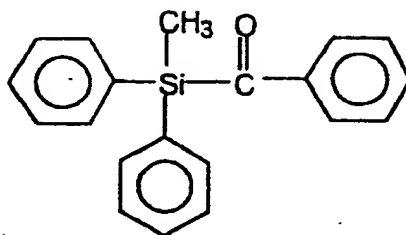
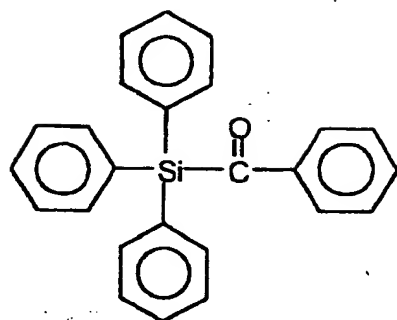
R^{53} 、 R^{54} および R^{55} に導入され得る炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 1 0 のアルコキシ基等としては、 R^{56} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

【 0 1 6 5 】

α -ケトシリル基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記化学式で表わされる化合物を挙げる事ができる。

【 0 1 6 6 】

【化60】



【0167】

上述したような光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量はエポキシ化合物とアクリル樹脂に対し通常0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%である。配合量が0.001重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0168】

3.1.3.3.フェノール化合物

用い得るフェノール化合物としては、例えば、下記一般式 (Ph-1) で表されるものが挙げられる。

【0169】

【化61】



【0170】

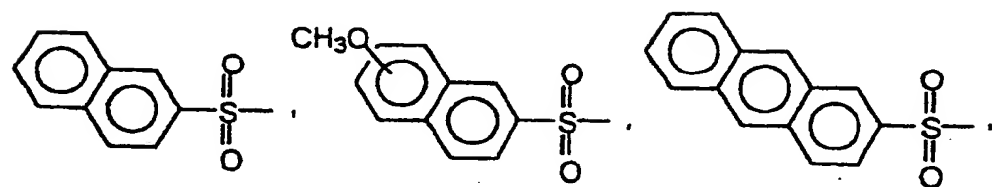
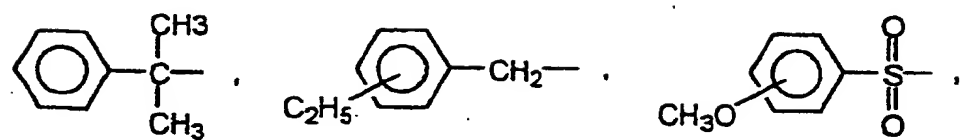
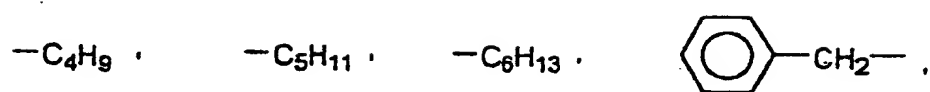
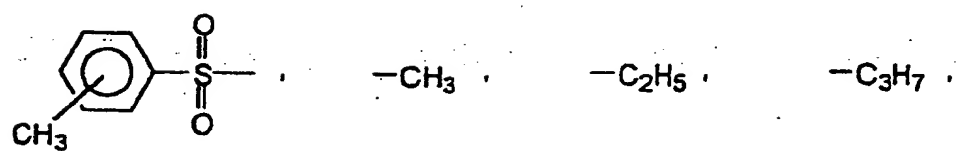
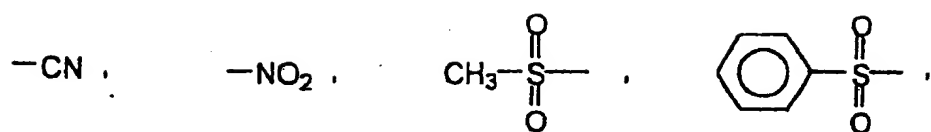
(上記一般式 (Ph-1) 中、 Ar^2 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基を表わし、 n は 1~10 の整数である。)

【0171】

前記一般式 (Ph-1) において、 Ar^2 で表わされる置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が 1 以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なってもよい。このような置換基の具体的な例としては、以下に示す有機基を挙げることができる。

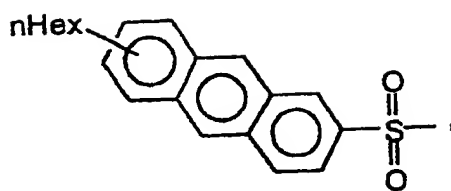
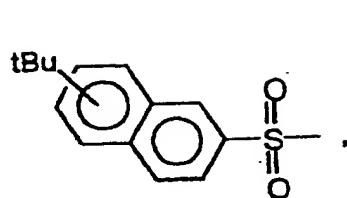
【0172】

【化 6 2】



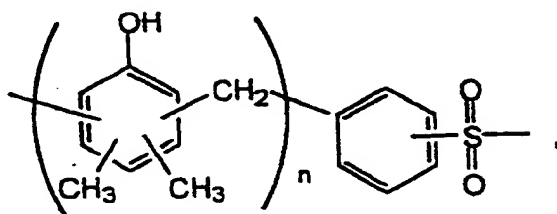
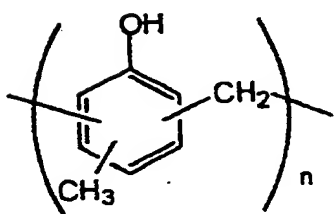
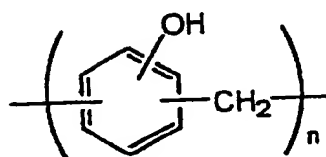
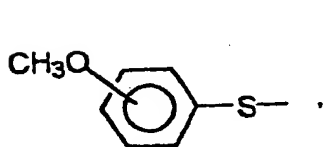
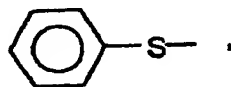
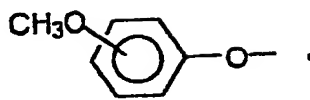
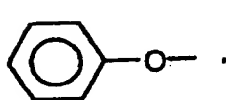
【0 1 7 3】

【化 63】



(Buはブチル基を表わす)

(Hexはヘキシル基を表わす)

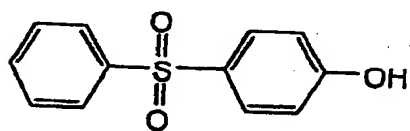
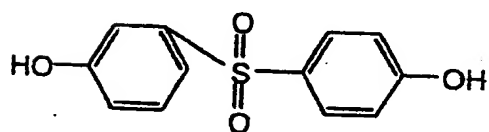
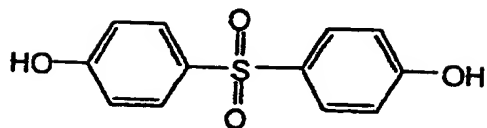
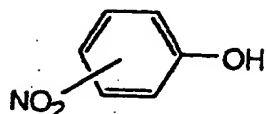
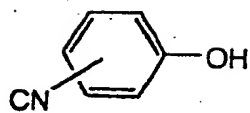


【0174】

前記一般式 (Ph-1) で表わされる化合物のより具体的な例としては、以下
に示す化合物を挙げることができる。

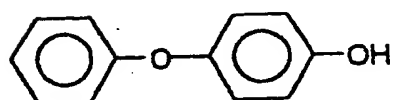
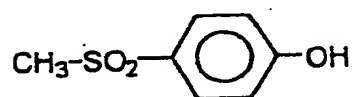
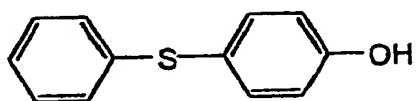
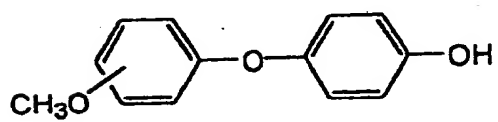
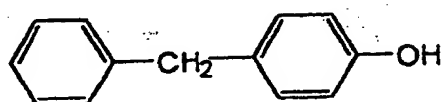
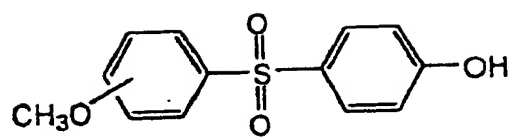
【0175】

【化 6 4】



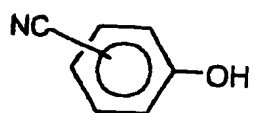
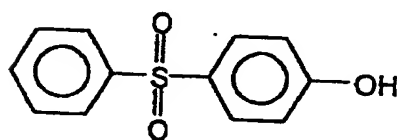
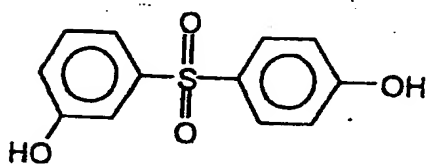
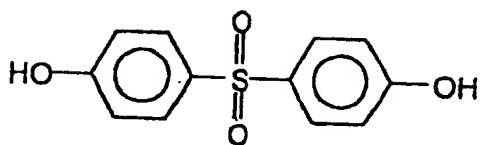
【0 1 7 6】

【化 6 5】



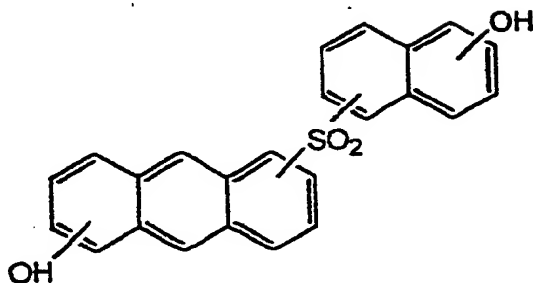
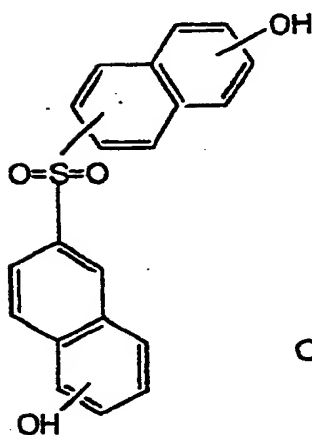
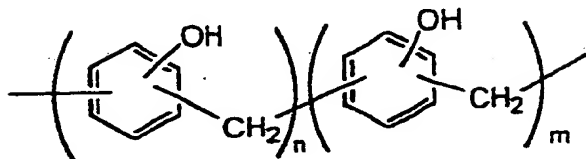
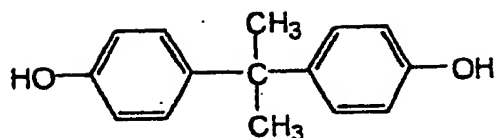
【0 1 7 7】

【化 6 6】



【0 1 7 8】

【化 6 7】



【0 1 7 9】

これらのフェノール化合物は、単独でまたは複数種を組み合わせて用いることができる。

【0 1 8 0】

本発明の第 1 の硬化触媒において上述したようなフェノール化合物を配合する場合には、その配合量は、エポキシ化合物 (1) とアクリル樹脂 (2) に対して 0.1 ~ 50 重量%程度とすることが好ましい。0.1 重量%未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となる。一方、50 重量%を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

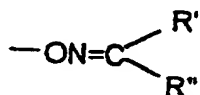
【0 1 8 1】

3.1.3.4. 加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、バラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数 2 ～ 12 個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。

【0182】

【化68】



【0183】

(式中、R' および R'' は同一であっても異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基を表わす)

【0184】

上述したようなケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、組成物中に 1 種もしくは 2 種以上が混合して用いられる。配合量は、エポキシ化合物とアクリル樹脂に対して、通常 0.001 ～ 20 重量%、好ましくは 0.01 ～ 10 重量%である。配合量が 0.001 %未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、20 重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0185】

3.2.第2の硬化触媒

次に、本発明の第2の硬化触媒について説明する。

本発明の第2の硬化触媒は、前記一般式 (III-1') および (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含有する

【0 1 8 6】

前記一般式 (III-1') において R^1 、 R^2 および R^3 として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $R^{11} \sim R^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 がいずれも炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基あるいは複素芳香族基であれば、より好ましい。

【0 1 8 7】

具体的には、前記一般式 (III-1') で表される化合物としては、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ブチルホスフィン、ビス (m-オクタデシルオキシフェニル) ブチルホスフィン、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) デシルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルジブチルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルオクタデシルホスフィン等が挙げられる。

【0 1 8 8】

また、前記一般式 (III-1') で表される化合物としては、前記一般式 (III-1) で表される化合物を用いることができる。

前記一般式 (III-1) において R^{31} として導入され得る炭化水素基、および一般式 (III-2) において R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $R^{11} \sim R^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。また、こうした炭化水素基は、F、Si、O、N、S 等のヘテロ原子が含有されていてもよい。

一般式 (III-1)、(III-2) で表わされる化合物としては、前述のものが挙げられる。

【0 1 8 9】

一般式 (III-1) あるいは一般式 (III-2) と同様に用いられるアニオン系触媒としては、以下の化合物類を挙げることができる。

具体的なアニオン系化合物としては、直鎖状第 3 級アミン、ピペラジン、ピリジン、ピコリン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-1、ベンジルアミン、2- (アミノメチル) フェノール、2, 4, 6-トリス (アミノメ

チル) フェノール等の誘導体を用いることができる。これら誘導体にはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水素原子、炭素数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を有し、さらに炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。

【0190】

上述したような本発明の第2の硬化触媒は、成分(1)と(2)に対して0.01~20重量%の割合で配合して樹脂組成物を調製することが好ましい。0.01%未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となり、一方、20重量%を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

【0191】

3.3.熱活性化触媒のその他の特徴

本発明に係る第1の硬化触媒は、カチオン重合触媒(3')および金属化合物(3'')の少なくとも1種を含有し、エポキシ化合物(1)及び/又はアクリル樹脂(2)中において加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を有している。

また第2の硬化触媒は、PおよびN原子からなる群から選択された少なくとも1種の原子を含み、エポキシ化合物(1)及び/又はアクリル樹脂(2)中において加熱により均一に溶解し、さらに冷却過程において析出するという特性を有している。

上記の場合の析出とは、硬化触媒がエポキシ化合物(1)及び/又はアクリル樹脂(2)中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味する。例えば、活性部位であるN原子や、P原子部分が上記形態をとることにより、エポキシ基やエステル基、フェノール性水酸基等の反応活性部位から遮蔽されている状態を示す。この状態を作り出すためには、例えば、炭素数の大きい置換または非置換の炭化水素基を有する化合物などが有効である。なお、炭素数の大きい炭化水素基とは、具体的には、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等を表わす。

【0 1 9 2】

4. 他の添加剤

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、体質顔料、防錆顔料、着色顔料等の顔料類、反応性希釈剤、有機溶媒、沈降防止剤、タレどめ剤、湿潤剤、硬化促進剤、付着性付与剤、脱水剤、消泡剤、レベリング剤、などの通常の塗料用添加剤などを適宜含有してもよい。

【0 1 9 3】

5. 塗装

また、本発明の硬化性樹脂組成物は塗料として使用され、アルミ、鉄、亜鉛処理鋼板などの金属、PET、PBT、ポリカーボネート、ナイロン、塩化ビニルなどの樹脂ライニング金属板などの基板の表面に塗装される。

さらに、産業用又は一般用に使用されているメラミン硬化塗料、ウレタン硬化塗料、アルキッド等酸化重合型の塗料で作られる塗膜の上塗りに用いることができる。

上記、塗料の塗装方法には、ロールコート、グラビアコート、グラビアオフセットコート、カーテンフローコート、リバースコート、スクリーン印刷、エアレスプレー、エアスプレー、刷毛塗り、ローラーなどの従来公知の方法が採用できる。

上記塗料を乾燥膜厚で5～200 μ mとなるように塗布できる。

【0 1 9 4】

6. 硬化方法

本発明の硬化性樹脂組成物は、光又は熱、又はこれらの併用により硬化させることができる。

たとえば、光硬化させるための光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、ハロゲン灯、ガリウム灯、キセノン灯、カーボンアーク灯などを使用することができる。また、電子線や γ 線等の放射線も使用できる。

熱源としては、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱などにより硬化をさせることができる。またこれらの光源と熱源を併用も可能である。

【0 1 9 5】

7. 用途

本発明の硬化性樹脂組成物は、滑性の必要な金属、樹脂などの表面コートに用いることが可能であり、缶の外側のコーティング用には特に好適である。

【0 1 9 6】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、部及び％は、それぞれ重量部及び重量％を示す。

【0 1 9 7】

〔合成例 1〕

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコに C E L—2 0 2 1 を所定量仕込み、エアを吹き込みながら 1 0 5～1 1 0℃に加熱昇温を行い、表 1 に示す所定のモノマーと開始剤を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間反応を継続させて反応を終了として、樹脂組成物を合成した。

【0 1 9 8】

〔合成例 5〕

攪拌器、還流冷却管、滴下ろうと、温度計を備えたフラスコにトルエン 4 0 0 重量部を所定量仕込み、エアを吹き込みながら 1 0 5～1 1 0℃に加熱昇温を行い、表 1 に示す所定のモノマーと開始剤を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間反応を継続させて反応を終了した。反応終了後、8 0℃／2 0 torr で脱トルエンを行った後、表 1 に示す所定量の C E L—2 0 2 1 で希釈した。

【0 1 9 9】

〔合成例 2～4 および 6〕

表 1 に示すモノマー組成にして、合成例 1 と同様にして樹脂組成物を合成した。なお、合成例 6 は、アクリル樹脂中にカチオン種と反応する官能基（エポキシ基）が含まれていない例である。

【0 2 0 0】

【表 1】

表 1

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
CEL-2021	233	233	233	180	100	300
MMA	55	65	67	45	45	70
n-BMA	15	10	2		20	10
BA				10		
HEMA	20	15	1			
HEA					10	
PCL-FM1						20
PCL-FM3				5		
CYMM-100	10			30		
GMA		10	30		25	
M-GMA					10	
AIBN	3	3	4	3	2	3.5
MEHQ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4
水酸基価	23.6	18.3	1.7	2.2	11.7	21.6
オキシラン酸素濃度	8.0	8.5	9.1	9.6	9.0	7.1

【 0 2 0 1 】

表 1 では、原料組成の単位は重量部であり、他の単位、略号等はつぎのとおりである。

n-BMA：n-ブチルメタクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

PCL-FM1：ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（分子量 214）

PCL-FM3：ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル（分子量 472）

GMA：グリシジルメタクリレート

M-GMA：2-メチルグリシジルメタクリレート

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル

MEHQ：パラメトキシフェノール

水酸基価：KOHmg/g

オキシラン酸素濃度：重量%

【0202】

〔実施例1～9〕

合成例1～6で得られた樹脂組成物を重量比で2分割し、その一方に硬化触媒A-1～A-3を、他方に硬化触媒B-1～B-4を表2に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に80℃で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2液を混合して充分に攪拌し硬化性樹脂組成物とした。

【0203】

〔比較例1～2〕

合成例5で得られた樹脂組成物に、従来のオニウム塩系硬化触媒を実施例1と同様な方法で、表2に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

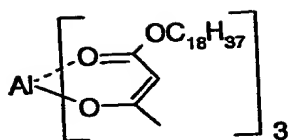
【0204】

〔比較例3～4〕

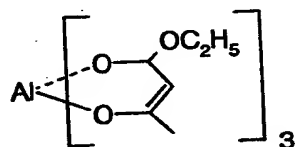
合成例6で得られた樹脂組成物に、固有な硬化触媒A-1～A-3及び／又は硬化触媒B-1～B-4を実施例1と同様な方法で、表2に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

【0205】

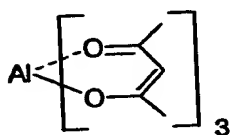
【化 6 9】



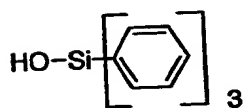
硬化触媒 A-1



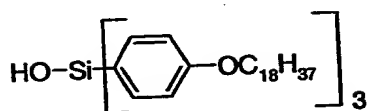
硬化触媒 A-2



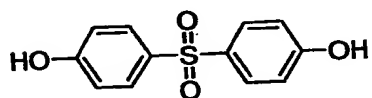
硬化触媒 A-3



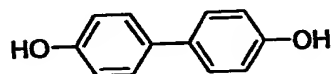
硬化触媒 B-1



硬化触媒 B-2



硬化触媒 B-3



硬化触媒 B-4

【0 2 0 6】

【表 2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
合成例1	100					
合成例2		100	100			
合成例3				100		
合成例4					100	100
硬化触媒A-1	1	0.5	0.5	0.5	2	1
硬化触媒B-1			3			
硬化触媒B-2	2					5
硬化触媒B-3		4		3		
硬化触媒B-4					5	
CD-1012		1				

(表2のつづき)

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
合成例5	100	100	100	100	100		
合成例6						100	100
硬化触媒A-1	1	2	3			2	1
硬化触媒A-2							
硬化触媒A-3							
硬化触媒B-3		5	7			3	4
硬化触媒B-4	4						
UVI-6974				5			
SI-100L					3		

【0207】

CD-1012：ヨードニウム塩系のカチオン触媒（サートマー社製）

UVI-6974：スルホニウム塩系のカチオン触媒（UCC社製）

SI-100L：スルホニウム塩系のカチオン触媒（三新化学社製）

【0208】

得られた硬化性樹脂組成物を、PETフィルム（実施例1～5、比較例1～4）

又はアルミ板（実施例6～9）にバーコーター#8で、厚さ約20 μ mに塗布し、下記の条件で硬化させた。評価結果を表3に示す。

硬化条件

実施例1～5、比較例1～4：120℃/10分で硬化させた。

実施例 6～9 は、200℃/1分で硬化させた。

【0209】

【表 3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成物の保存 安定性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	H	2H	H	H	2H	H
耐溶剤性	○	△	△	△	○	○
密着性	100	100	100	100	100	100

(表3のつづき)

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成物の保存 安定性	○	○	○	×	×	×	×
鉛筆硬度	2H	H	2H	H	H	F	F
耐溶剤性	○	△	○	△	○	△	○
密着性	80	100	100	100	100	100	100

【0210】

評価方法

保存安定性：組成物を40℃で14日間保存し、初期粘度の2倍以下なら○、2倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

鉛筆硬度：JIS K5400に基づき鉛筆硬度を測定した。

密着性：JIS K5400に基づき碁盤目テープ剥離試験を行った。

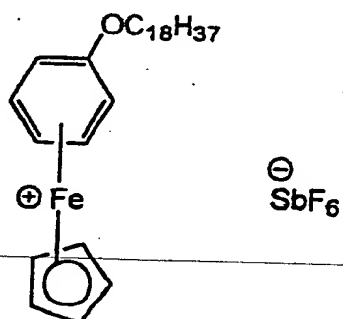
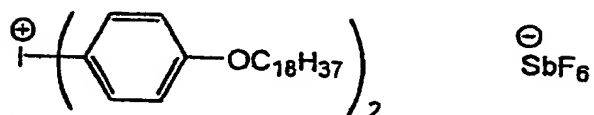
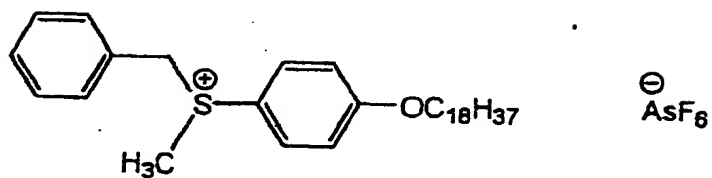
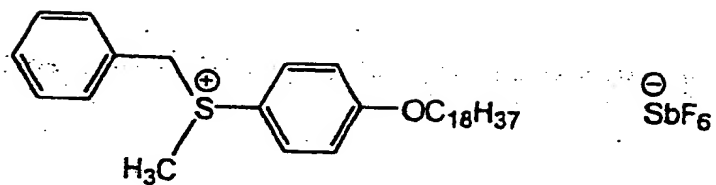
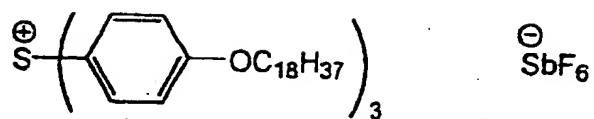
耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトンでラビングテストを10回行い、塗膜にキズの無いものを○、表面にキズのあるものを△、表面の無くなったものを×とした。

【0211】

なお、発明の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として、具体例を下記に示す。

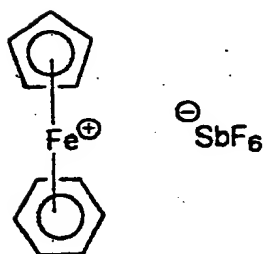
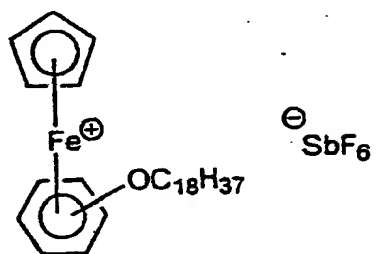
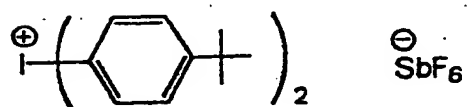
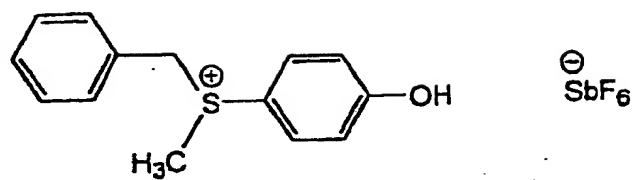
【0212】

【化 70】



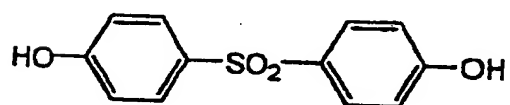
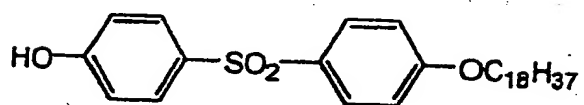
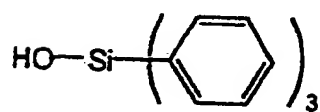
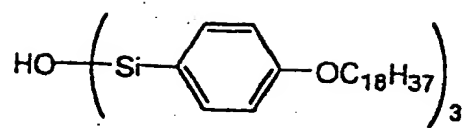
【0213】

【化 7 1】



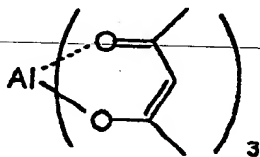
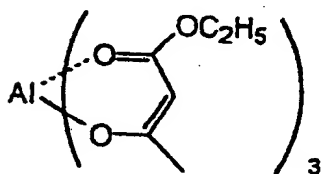
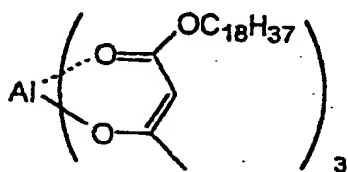
【0214】

【化 7 2】



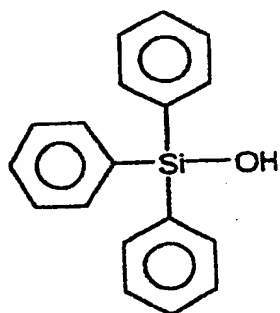
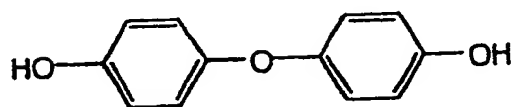
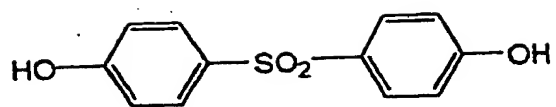
【 0 2 1 5】

【化 7 3】



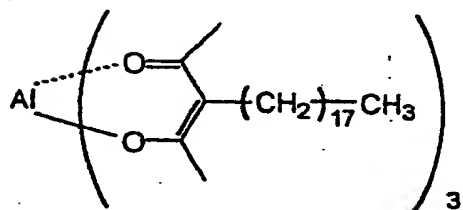
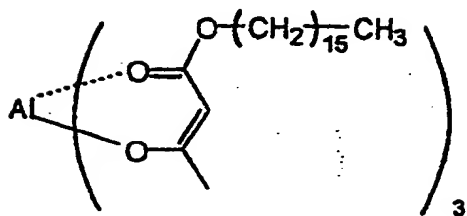
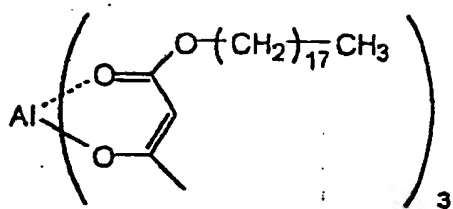
【 0 2 1 6】

【化 7 4】



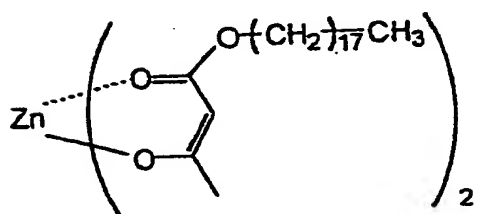
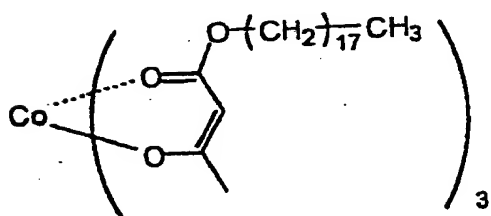
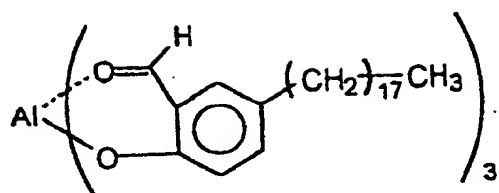
【0 2 1 7】

【化 75】



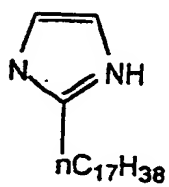
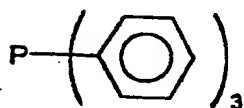
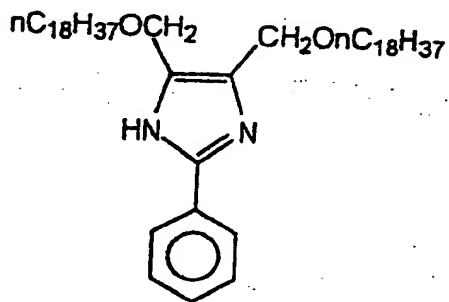
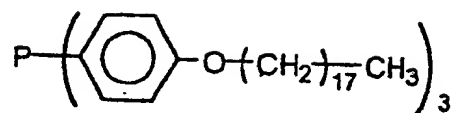
【0218】

【化 7 6】



【 0 2 1 9 】

【化 7 7】



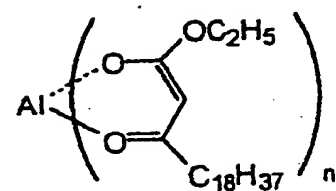
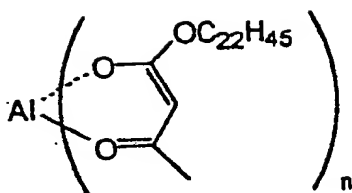
Alアセチルアセトン錯体

Alエチルアセトアセテート錯体

Alサリチルアルデヒド錯体

【0 2 2 0】

【化 78】



【0221】

【発明の効果】

本発明によれば、室温より高い温度で速やかに反応して硬化性樹脂組成物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れた塗料用の硬化性樹脂組成物、その製造方法、及び該硬化性樹脂組成物を用いた塗装物を提供する。

【解決手段】 イオン重合性を有し、25℃における粘度が1,000cP以下のエポキシ化合物、イオン重合性の官能基を有するアクリル樹脂、及び、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有し、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社